N° D'ORDRE
49

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

Annik ROLLET
Licenciée ès-Sciences

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU POLYACRYLOMITRILE EN RELATION AVEC SA STUCTURE

Soutenue le 19 Décembre 1961 devant la Commission d'Examen.

MM. Ch. EYRAUD .... *Président*

J. DREUX .....
S. TEICHNER....
PIERRON..... } *Membres du Jury*

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1961

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550007_0038

N° D'ORDRE
49

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

Annik ROLLET
Licenciée ès-Sciences

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU POLYACRYLOMITRILE EN RELATION AVEC SA STUCTURE

Soutenue le 19 Décembre 1961 devant la Commission d'Examen.

MM. Ch. EYRAUD .... *Président*

J. DREUX ..... } *Membres*
S. TEICHNER.... } *du Jury*
PIERRON ..... }

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1961

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON,
DOUIN,
MOUSSA.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LOCQUIN,
De LARAMBERGUE,
DOEUVRE,
SOLLAUD,
MENTZER,
MOUSSA.

DOYEN

M. GAUTHIER H.

ASSESSEUR

M. BRACONNIER.

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON,	Minéralogie.
DEJARDIN,	Physique Générale.
DOUIN,	Botanique.
EYRAUD H.,	Calcul Différentiel et Intégral.
COURTY,	Chimie-Physique.
PRETTRE,	Chimie Industrielle.
KUHNER,	Microbiologie et Mycologie.
MALECOT,	Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS,	Chimie Minérale.
AUMERAS,	Chimie.
COLONGE,	Chimie Organique.
FLANDRIN,	Géologie Appliquée.
JANIN,	Physique expérimentale.
BERNARD,	Physique industrielle.
DUFAY J.,	Astronomie.
NIGON,	Zoologie expérimentale.
GAUTHIER H.	Géologie.
VIRET,	Géologie.
WAUTIER,	Zoologie.
CHOPIN,	Chimie biologique.
CUEILLERON,	Chimie.
BRACONNIER,	Mathématiques.
EYRAUD Ch.,	Chimie Physique Appliquée.

MM.	SARAZIN,	Physique nucléaire,
	BOIDIN,	Botanique.
	PERES,	Physiologie.
	MESNARD,	Physique.
	GRANDMONTAGNE,	Physique.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BOUTILLIER,	Minéralogie.
	DREUX,	Chimie organique.
	LAFOUCRIERE,	Physique nucléaire.
	TEICHNER,	Chimie industrielle.
	GAUME,	Physique.
	MERLIN,	Chimie M.P.C.
	PACHECO,	Chimie Biologique.
	PAVANS DE CECCATTY,	Zoologie.
	PHILBERT,	Physique nucléaire.

MAITRES de CONFERENCES

MM.	DEPRAZ,	Physique nucléaire.
	FERON,	Mathématiques.
	BERSILLON,	Physiologie végétale S.P.C.N.
	DAVID L.,	Géologie.
	GAUTHIER J.,	Chimie.
	LAFORGUE,	Physique.
	LEGAY,	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN,	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY,	Géologie appliquée.
Melle	MAITROT,	Physique.
MM.	CHANEL,	Psychophysiologie.
	ASCH,	Physique.
	DUFAY M.,	Physique.
	GINET,	Zoologie.
	MAURY,	Mathématiques.
	MICHEL,	Minéralogie.
Mme	ERICSON,	Physique Générale.
MM.	GEVIN,	Géologie.
	PONASSE,	Mathématiqees.
	MARTEL,	Mécanique.
	CHERY,	Physique.
	LEFEBVRE,	Mathématiques.
	d'INCAN,	Physique.
	COHEN ADAD,	Chimie.
	PERNET,	Mathématiques.

MAITRES DE CONFERENCES ADJOINTS

MM.	PIERRON,	Chimie.
	LEMONDE,	Physique.

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX.

SECRETAIRE PRINCIPAL

M. BURNET.

A Monsieur le Professeur Charles EYRAUD

en témoignage de mon respect et
de ma profonde gratitude.

INTRODUCTION

L'étude de la structure cristalline du P.A.N. (polyacrylonitrile) au moyen des diagrammes de fibre, a conduit à admettre la coexistence de deux phases cristallines dans ce polymère : l'une formée de cristaux peu denses du type syndiotactique, l'autre constituée de cristaux plus denses du type isotactique. L'arrangement des domaines isotactiques se ferait à la faveur d'un traitement thermique effectué à 120° C à l'air (1).

Il nous a paru intéressant de rechercher si cette transformation s'accompagnait de variations de certaines propriétés physiques ou chimiques : surface spécifique, aspect superficiel au microscope électronique, aptitude à l'adsorption et à l'absorption chimique. Pour y parvenir nous avons dû préciser auparavant, au moyen de nombreux clichés de rayons X, les conditions de transformation structurale par traitement thermique, d'une part en atmosphère sèche, d'autre part en phase aqueuse.

Ces travaux ont été effectués au laboratoire de Génie Chimique de Monsieur Charles EYRAUD, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, Chef du département de Mécanique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Nous lui exprimons ici notre profonde gratitude pour nous avoir accueillie dans son service, et pour l'attention constante qu'il nous a témoignée, nous prodiguant sans se lasser ses conseils et ses encouragements.

Nous remercions vivement Monsieur CORBIERE et la Société CRYLOR qui nous ont aimablement fourni des échantillons de P.A.N., ainsi que Messieurs MOSNIER de la Société CIBA, et DUMORTIER de la Compagnie Française des Matières Colorantes, qui nous ont procuré les colorants nécessaires à nos expériences.

Nous remercions également Monsieur PIERRON, Maître de Conférences adjoint, et Monsieur STEFANI dont les conseils nous ont été très utiles.

Nous n'oublions pas tous nos camarades de laboratoire qui nous ont entourée de leur sympathie, et nous ont fait profiter de leur expérience, et plus particulièrement Mesdemoiselles BARDOT et DUPRE ainsi que Monsieur CHEVRETON.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur le Professeur DREUX et à Monsieur le Professeur TEICHNER qui ont bien voulu examiner ce travail et participer à notre jury.

CHAPITRE I

ETUDE AUX RAYONS X

Il était intéressant de préciser, par une étude aux rayons X, à quelle température se produit la cristallisation des segments isotactiques, mise en évidence par STEFANI (1). Rappelons que ce phénomène se traduit, sur les diagrammes de fibres, par l'apparition d'une raie à 3,35 Å au détriment du halo pseudo-cristallin qui s'étend de 3,0 à 3,5 Å.

D'autre part, les expériences de teinture se faisant en milieu aqueux, nous avons cherché si cette transformation a lieu, dans l'eau, à la même température que par traitement à sec.

Nous nous sommes limités à l'étude des fils non étirés, nécessitant des temps de pose moins prolongés, car il est bien connu que l'étirage des fils de polyacrylonitrile ne modifie pas leur état de cristallisation, mais provoque l'orientation des cristallites (1). Le phénomène recherché est alors décelable par la réduction du halo externe, étalé sur le témoin non traité de 3,0 à 3,90 Å, en un halo qui ne s'étend plus que de 3,30 à 3,90 Å et par l'isolement d'une raie à 3,0 Å.

I - REALISATION DES DIAGRAMMES

Les figures de diffraction sont obtenues à l'aide d'un générateur Philips, type 1008, fonctionnant sous 40 K V et 15 m A. Nous utilisons l'anticathode de cuivre. Un filtre de nickel élimine la radiation K_β.

Nous choisissons le montage avec chambre plane. Celle-ci est étalonnée en effectuant le diagramme d'un fil de cuivre.

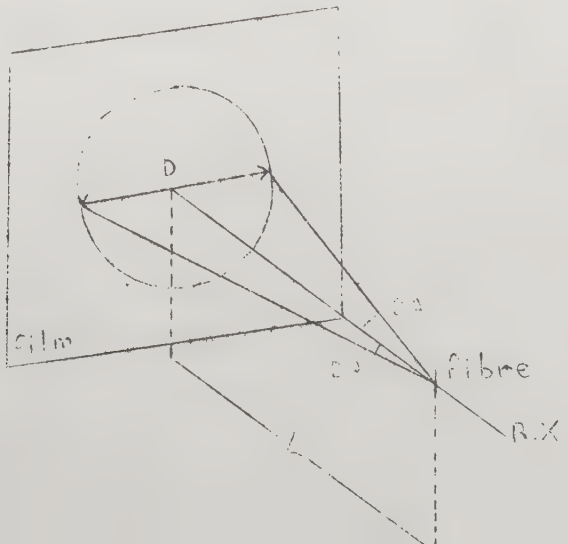

Figure 1

D'après le schéma (fig. 1) nous voyons que

$$\text{tg } 2\theta = \frac{D/2}{L}$$

Connaissant les distances réticulaires des deux premières raies du cuivre qui seules apparaissent sur le film : 2,08 et 1,81 Å, et les diamètres des anneaux de Bragg étant mesurés sur le cliché, nous pouvo déterminer L.

Les calculs sont résumés dans le tableau suivant :

D_{mm}	$d_{Å}$	$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d} = \frac{1,5418}{2d}$	$\theta°$	$2\theta°$	$\text{tg } 2\theta$	L_{mm}
89,5	2,08	0,371	21° 45'	43° 30'	0,949	47,15
114,5	1,81	0,426	21°12'30"	50° 25'	1,209	47,33

Tableau 1

Nous en déduisons

$$L = 47,24 \pm 0,10 \text{ mm.}$$

Afin d'obtenir des figures facilement comparables, nous utilisons t jours le même temps de pose (six heures), et des échantillons formés du même nombre de brins (environ 130) montés sur le porte-échantillon Phili

II - TRAITEMENT DES FIBRES

II. A/ TRAITEMENT PAR VOIE SECHE

Les échantillons (environ 0,1 g) sont chauffés dans un four dont l température est repérée à l'aide d'un couple thermoélectrique chromel-al mel, relié à un millivoltmètre. Ce four est alimenté par l'intermédiaire d'un alternostat.

Nous fixons la durée du traitement à trente minutes, la transforma tion étant rapide ainsi que nous l'avons vérifié dans une étude préalabl

Nous portons les fils à des températures croissantes de 10° C en 10° C, à partir de 80° C jusqu'à 140° C. Des intervalles de températures plus faibles ne permettent pas d'observer une différence d'un essai à l'autre.

II. B/ TRAITEMENT EN PHASE AQUEUSE

Des flotillons de fils sont, d'autre part, maintenus trente minutes dans des flacons remplis d'environ 100 cm^3 d'eau distillée, plongés dans un bain-marie JOUAN chauffé par infra-rouge. Un thermomètre à contact VERTEX, contrôlé à l'aide d'un thermomètre de précision, repère et maintient constante la température du bain.

Nous avons réalisé cette étude entre 50° C et 90° C.

III - RESULTATS

Nous avons reproduit le diagramme d'un fil n'ayant pas subi de traitement thermique (fig. 2), terme de comparaison avec les figures de diffraction des fils soumis aux traitements II. A/ (fig. 3 à 9) et aux traitements II. B/ (fig. 10 à 14).

N° figure	Traitement	Température° C
2	témoin non traité	
3	par voie sèche : type II A	80
4	- - - - -	90
5	- - - - -	100
6	- - - - -	110
7	- - - - -	120
8	- - - - -	130
9	- - - - -	140
10	en phase aqueuse : type II B	50
11	- - - - -	60
12	- - - - -	70
13	- - - - -	80
14	- - - - -	90

En examinant les clichés nous constatons que la résolution de la raie à 3,0 Å et la diminution du halo se produisent :

- à température plus basse par traitement thermique en phase aqueuse que par chauffage à sec.

- de façon progressive dans les deux cas. La transformation se fait entre 50° C et 70° C par traitement dans l'eau, tandis que par chauffage à sec le phénomène débute à 80° C pour être complet à 100° C.

Ces observations sont à rapprocher de celles de WARD (2) sur le point de ''transition vitreuse'' de la fibre COURTELLE.

Il semble d'autre part que la résolution de la raie à 3,0 Å soit moins bonne dans le cas du traitement par voie aqueuse.

Tout ceci devra être pris en considération lors des essais comparatifs de détermination des surfaces spécifiques et de fixation de colorant

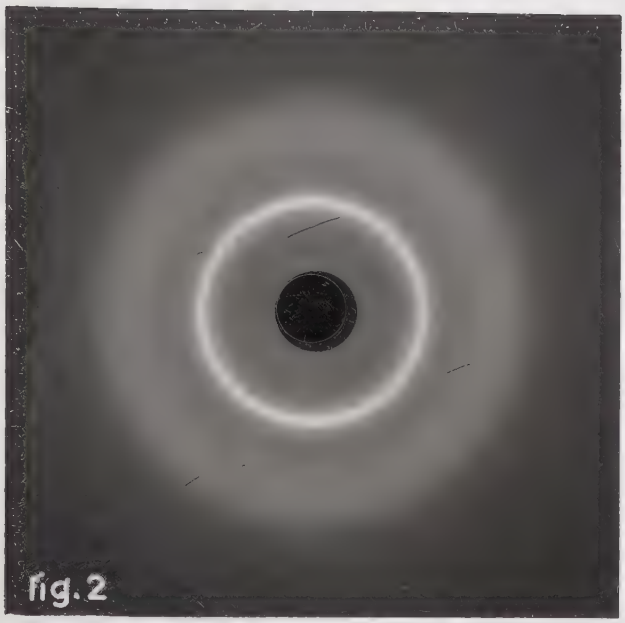

fig.2

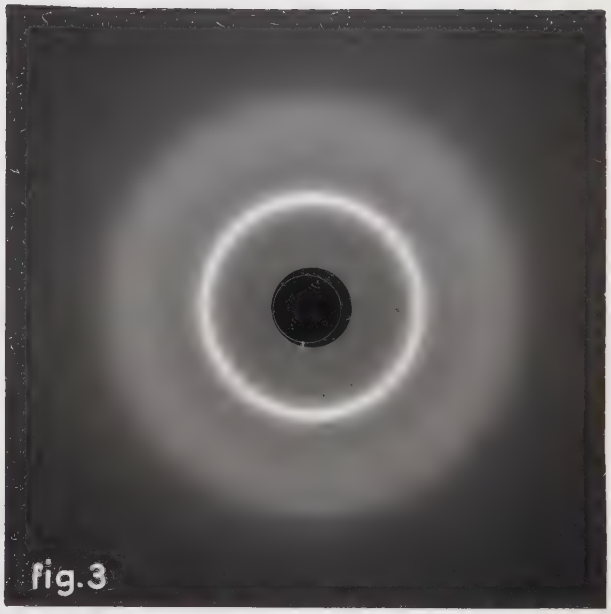

fig.3

fig.4

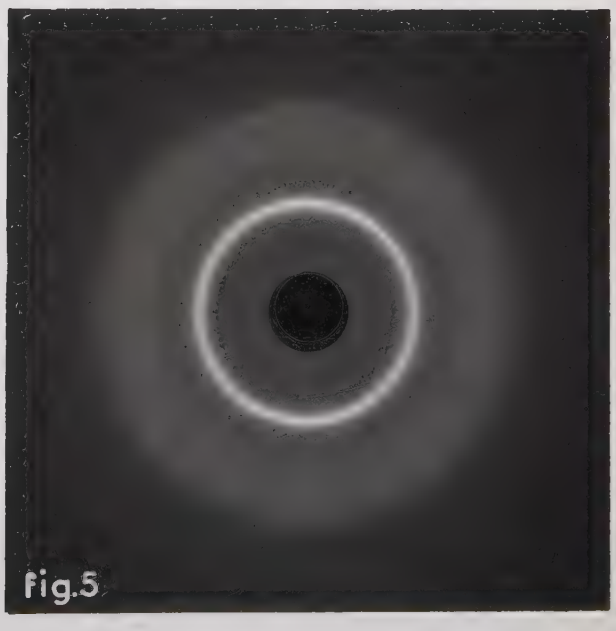

fig.5

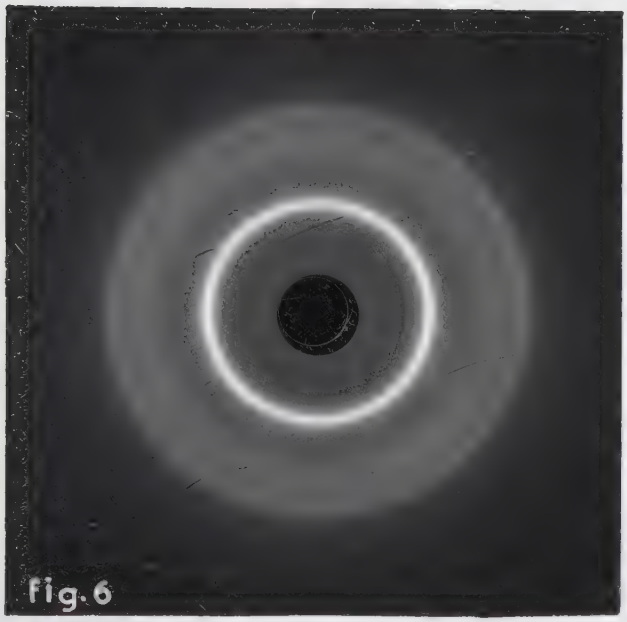

Fig.6

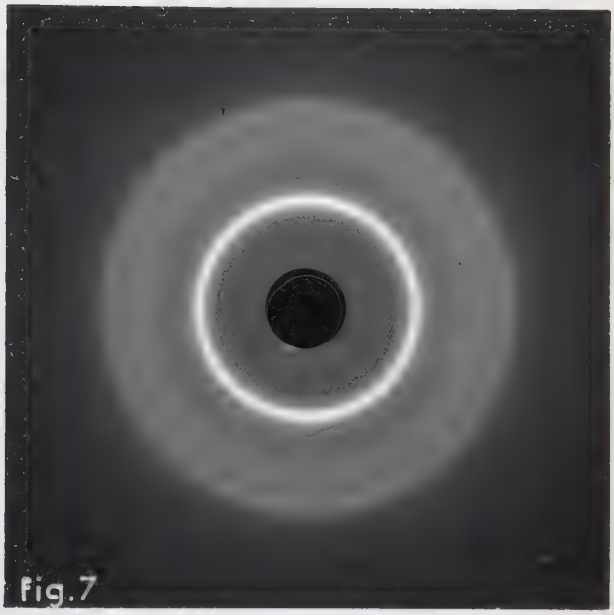

Fig.7

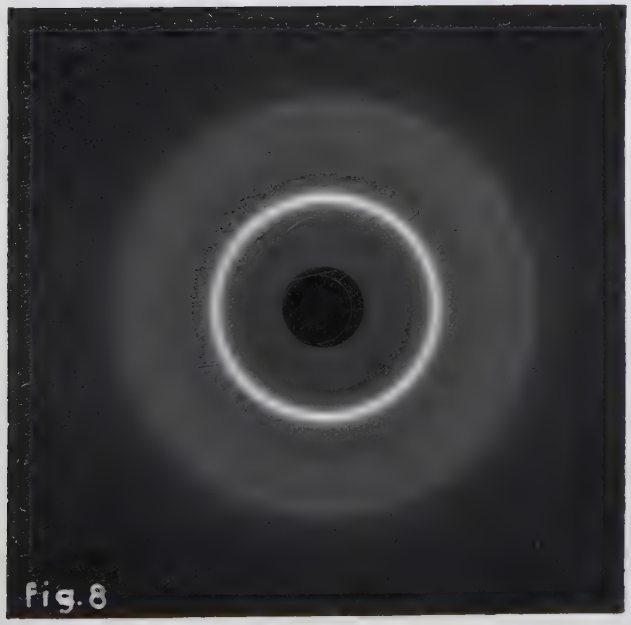

Fig.8

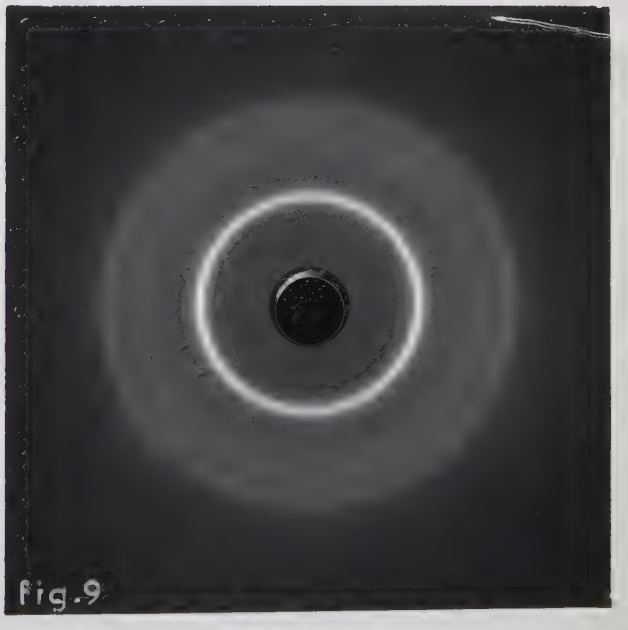

Fig.9

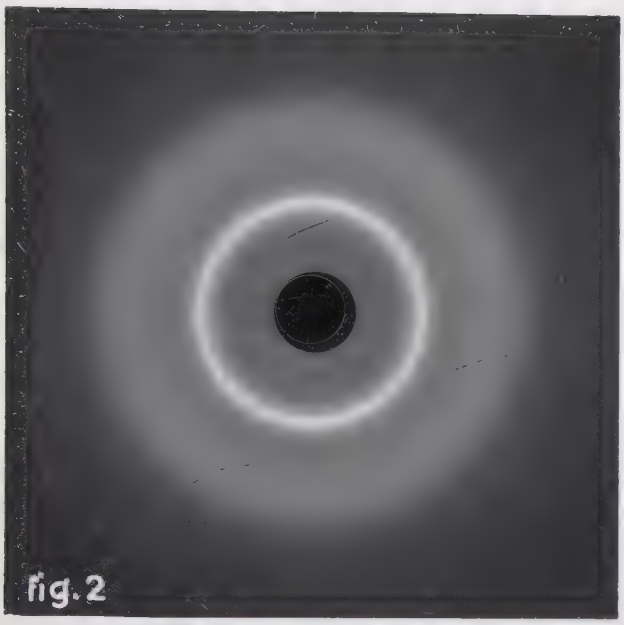

fig. 2

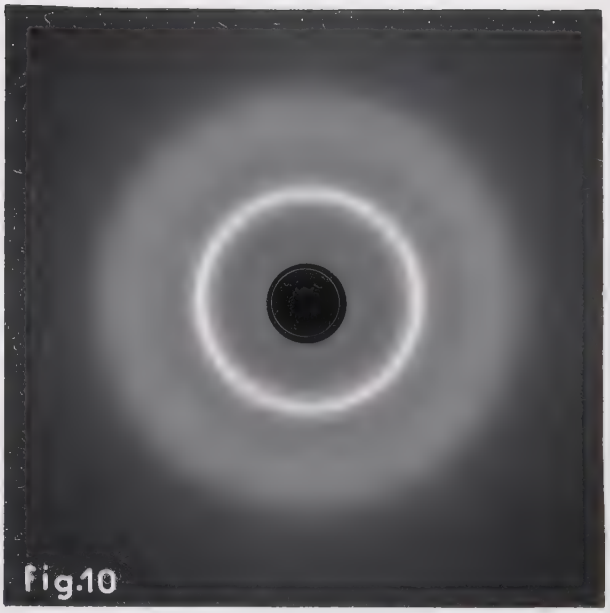

Fig.10

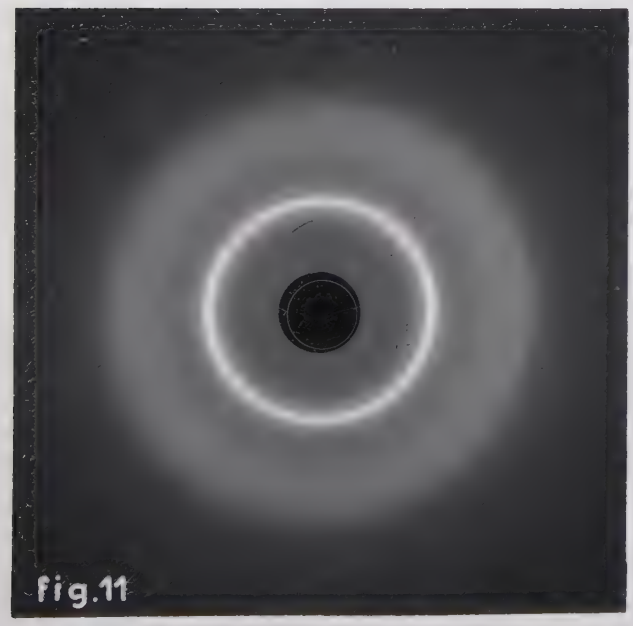

fig.11

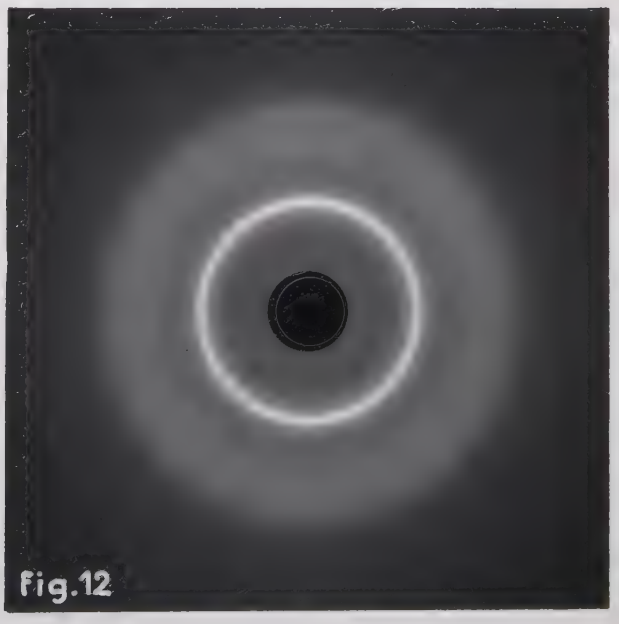

Fig.12

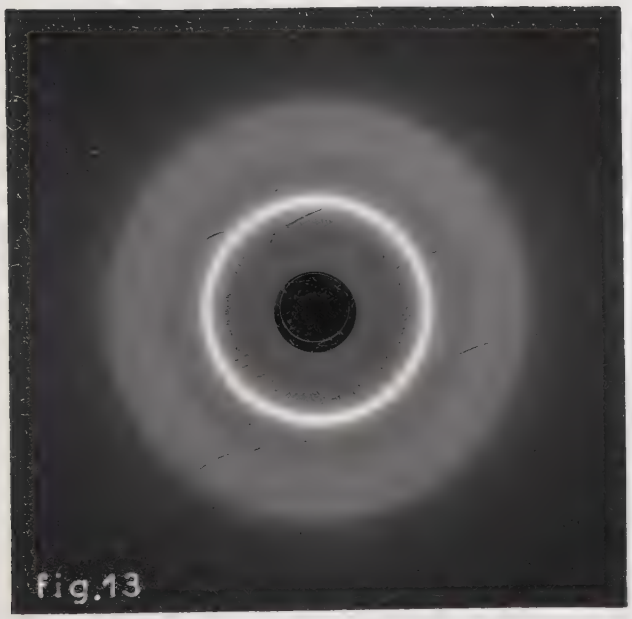

fig.13

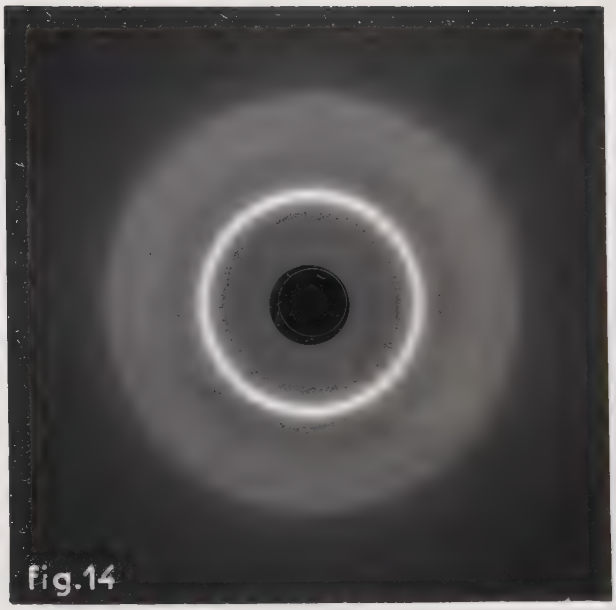

fig.14

CHAPITRE II

MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

Les mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées suivant la méthode B.E.T. (3). Elle consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption d'un gaz par le solide étudié à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz.

L'équation de cette isotherme est :

$$\frac{p}{v\,(p_o - p)} = \frac{1}{cv_m} + \frac{c-1}{cv_m}\,\frac{p}{p_o}$$

où :

v est le volume de gaz adsorbé à la pression p.

p_o est la tension de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience.

v_m le volume nécessaire à l'établissement d'une monocouche.

c une constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

La courbe représentative de cette équation est une droite de pente $\frac{c-1}{c\,v_m}$ où c est grand par rapport à 1. On peut écrire :

$$\frac{c-1}{c\,v_m} \neq \frac{1}{v_m}$$

d'où l'on déduit v_m.

Rappelons que cette équation n'est valable que pour des pressions relatives p/p_o comprises entre 0,05 et 0,4.

En désignant par A la surface mesurée, et par v_o le volume de gaz qu'il faut pour recouvrir un cm^2 d'une monocouche, il vient :

$$v_m = A\,v_o$$

d'où

$$A = \frac{v_m}{v_o}$$

L'adsorbat utilisé est l'azote. On sait qu'une molécule d'azote recouvre une surface de 16,2 $Å^2$. Donc pour recouvrir un cm^2 il faudra :

$$n = \frac{10^{16}}{16,2}$$

molécules, qui représentent un volume:

$$v_o = \frac{22\,400 \times 10^{16}}{6{,}02 \times 10^{23} \times 16{,}2}$$

d'où

$$A_{(cm^2)} = 4{,}35 \times 10^4 \; v_m \; (cm^3)$$

ou

$$A_{(m^2)} = 4{,}35 \times v_m \; (cm^3)$$

I - DESCRIPTION DE L'APPAREIL (fig. 15)

Il est constitué d'une balance électronique 3 à équilibrage magnétique (4) à laquelle sont adaptés une canalisation à vide, un système de pompage et un dispositif permettant d'introduire l'azote.

I - A/ BALANCE

Le tube laboratoire peut être placé dans un four ou dans un vase Dewar 2.

Les variations de poids sont traduites en variations de tension appliquées à un enregistreur M.E.C.I. (sensibilité 25 mV pour toute l'échelle) et calculées par la formule :

$$\Delta m = k \, (V_n^2 - V_o^2)$$

V_n et V_o étant les tensions correspondant à la variation de poids Δm.

k est une constante que l'on détermine par étalonnage préalable à l'aide de cavaliers de masse connue.

I - B/ PRODUCTION DE VIDE

Un bon vide est obtenu par l'emploi d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure 10. Un ballon de refoulement 9 permet de faire fonctionner uniquement la pompe à diffusion lorsque le vide limite de la pompe à palettes est atteint.

On peut établir le vide primaire dans l'ensemble de l'appareillage avant de faire fonctionner la pompe à diffusion grâce au robinet à trois voies 11.

Un piège à azote liquide 8, interposé entre le groupe de pompage et la balance, empêche la diffusion vers le coffre de celle-ci des vapeurs de mercure qui pourraient détériorer le fléau. Dès qu'un vide suffisant est établi, le robinet d'arrêt 7 sert à isoler la balance au moment de l'introduction d'azote.

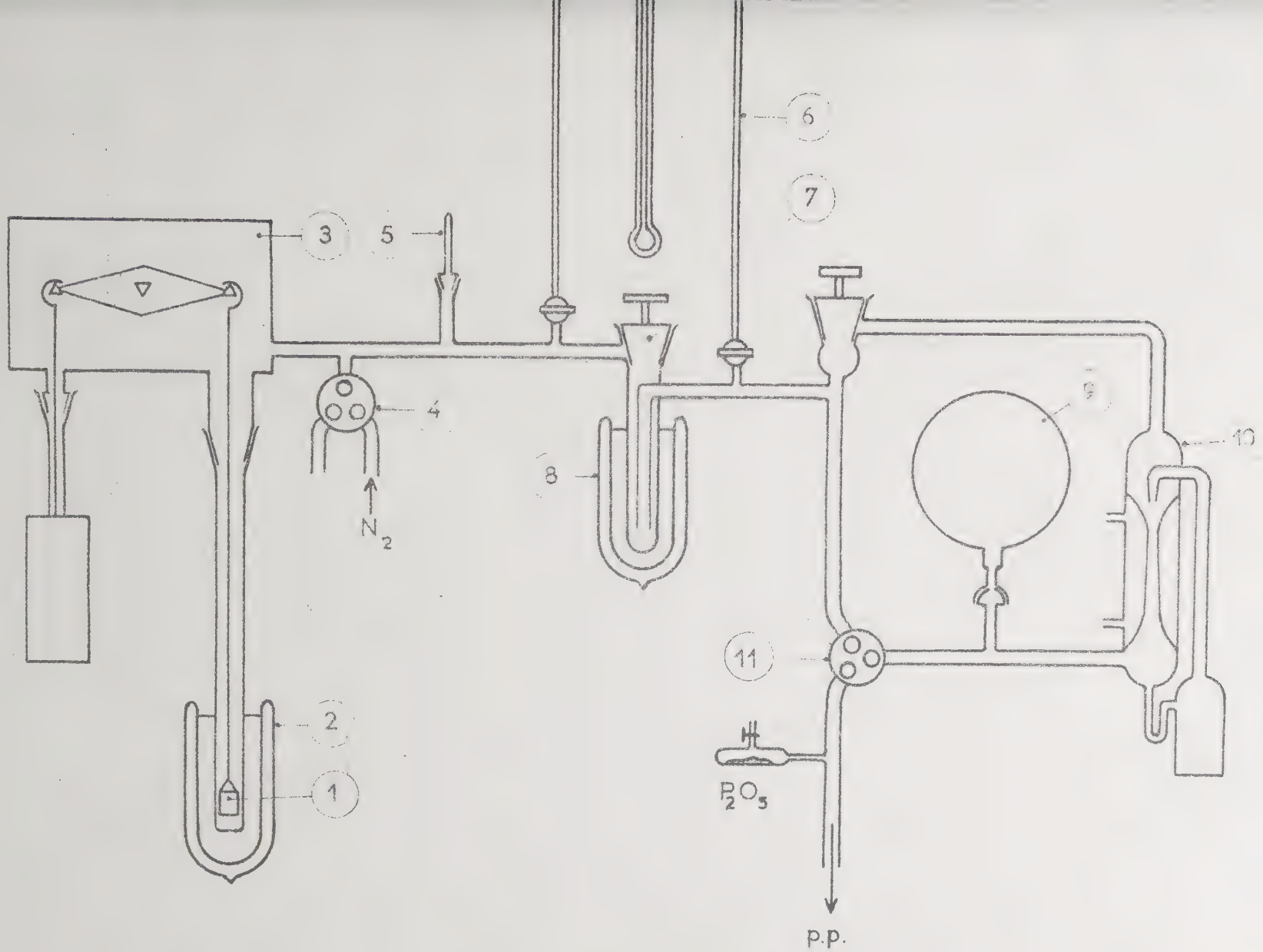

fig. 15

Le vide obtenu est de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure, mesuré à l'aide d'une jauge de Pirani 5.

I. C/ INTRODUCTION D'AZOTE

De part et d'autre du piège, on adapte un manomètre différentiel à mercure 6.

Au sortir de la bouteille, l'azote passe dans un bulleur à mercure pour contrôler grossièrement le débit, et dans un piège à azote liquide retenant les gaz condensables.

On purge l'ensemble du circuit d'alimentation d'azote en le mettant quelques minutes en communication avec l'atmosphère à l'aide du robinet 4.

II - UTILISATION

Le fil de P.A.N. est tassé dans une nacelle en verre 1 suspendue au fléau de la balance à l'aide d'un fil de platine, matériau non magnétique.

Pendant l'établissement du vide on place le tube laboratoire dans un four au niveau de la nacelle. La température est maintenue à 50° C pendant plusieurs heures afin de désorber plus complètement le produit. Nous savons qu'à cette température il ne se produit aucun changement structural visible aux rayons X. Puis, la balance étant isolée, on remplace le four par un vase Dewar rempli d'azote liquide. Lorsque l'équilibre de température est atteint on introduit l'azote progressivement.

Les pressions p sont lues sur une règle graduée en millimètres placée derrière le manomètre.

La température de l'azote est déterminée à l'aide d'un thermomètre à oxygène, d'où l'on déduit p_o.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les mesures ont été réalisées sur les échantillons suivants :

- fil non étiré, non traité thermiquement.
- fil non étiré, traité à 120° C à sec, pendant une heure.

Différentes corrections doivent être apportées du fait des poussées qui s'exercent sur l'équipage mobile lors de l'introduction d'azote.

III - A/ MESURE D'ADSORPTION ET DE POUSSEE SUR LA NACELLE

Une expérience sur la nacelle vide permet de déterminer la contribution des effets de poussée et d'adsorption de l'azote sur la nacelle vide, à la température de l'expérience.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

$p_{mm\ Hg}$	0	32	83	152	219
poussée π_{mg}	0,000	0,400	1,217	2,107	3,063

Tableau 2

Ils permettent de tracer la courbe d'étalonnage de la nacelle vide.

$\pi = f(p)$ (fig. 16).

III - B/ CALCUL DE LA POUSSEE SUR LE PRODUIT

La poussée exercée par l'azote de densité d_1 sur une masse m de fil de densité d_2 est

$$\pi' = \frac{m}{d_2} \times d_1$$

Or la densité de l'azote s'exprime en fonction de la température T et de la pression p par :

$$d_1 = d_o \times \frac{p}{760} \times \frac{273}{T}$$

Dans les conditions de l'expérience, T est la température d'ébullition de l'azote liquide : 77° K.

La densité du P.A.N. a été déterminée avec une grande précision (1). Pour nos calculs il suffit d'utiliser une valeur approchée, identique pour tous les échantillons.

$d_2 = 1,2$

La poussée sur le fil s'exprime donc en fonction de la pression p (mm de mercure) de l'azote introduit

- dans le cas du fil témoin où

$m = 0,73095$ g
$\simeq 0,73$ g

par

$$\pi'_{mg} = 0,0036\ p$$

- dans le cas du fil traité thermiquement où

$m = 0,97164$ g
$\simeq 0,97$ g

par

$$\pi''_{mg} = 0,0048\ p$$

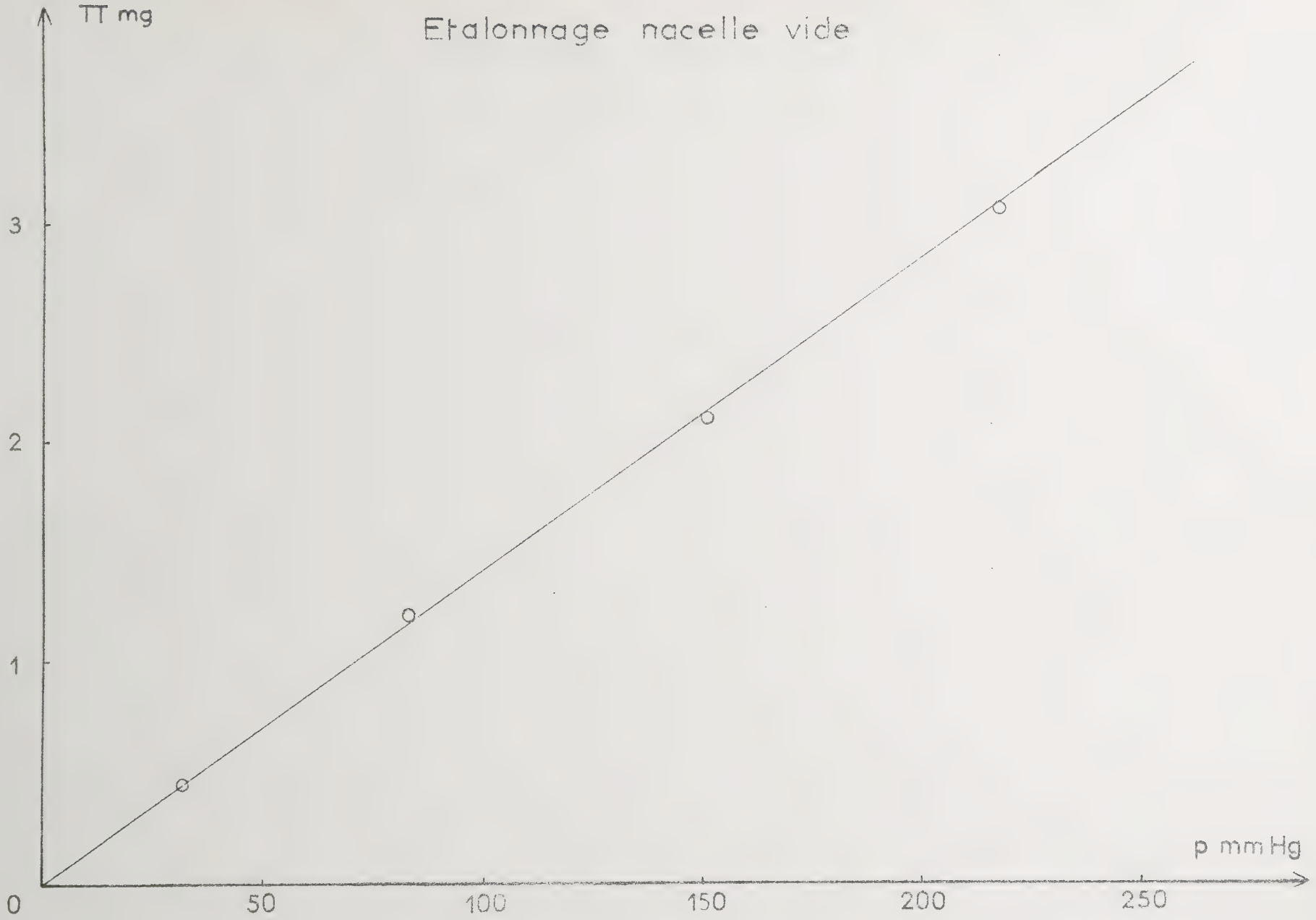

Fig.16

Les résultats obtenus, tenant compte de ces corrections, sont résumés dans le tableau suivant :

produit étudié	p_o mm Hg	p mm Hg	$p_o - p$	absorption apparente m g	correction nacelle m g	correction poussée m g	masse adsorbée M mg	$M(p_o-p)$	$\frac{p}{M(p_o-p)}$	S m^2/g
fil non recuit	780	44	736	- 0,95	0,62	0,16	- 0,17			
		129	651	- 2,32	1,78	0,46	- 0,08			
		212	568	- 3,29	2,92	0,76	+ 0,39			
		274	506	- 4,55	3,75	0,99	0,19			
fil traité à 120°C	769	27	742	- 0,62	0,40	0,13	- 0,09			
		96	673	- 1,84	1,36	0,46	0,02			
		183	586	- 3,35	2,58	0,88	0,11			

Tableau 3

IV- CONCLUSIONS

La surface spécifique des fils de P.A.N. est trop faible pour être mesurée à l'aide de notre dispositif expérimental. Elle se réduit probablement à la surface géométrique, aussi bien dans le cas du fil non traité que du fil traité thermiquement.

A partir du diamètre moyen D déterminé au microscope optique (D = 50 μ), et de la densité d = 1,2, cette surface se calcule par la formule :

$$S = \frac{4}{D \cdot d} \quad cm^2/g$$

$$\# \; 6 \cdot 10^2 \quad cm^2/g$$

$$= 6 \cdot 10^{-2} \quad m^2/g$$

Elle correspondrait à une monocouche d'azote dont la masse est de l'ordre des erreurs expérimentales. Il n'est donc pas nécessaire ici de chercher à améliorer les résultats en opérant dans de meilleures conditions d'échange thermique, comme l'a fait ANTOLINI (5).

CHAPITRE III

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

L'aspect superficiel des fibres textiles ne peut être révélé directement au microscope électronique. Cependant il est possible de tourner la difficulté de différentes manières bien décrites par GUTHRIE (6), en particulier en réalisant une réplique de la surface. Les procédés mis en oeuvre sont généralement complexes. Nous avons utilisé une méthode assez simple, qui consiste à prendre une réplique directe.

I - REALISATION DES CLICHES

Les fils de P.A.N. sont déposés délicatement sur une plaque de verre mouillée par une solution à 1 % de collodion dans l'acétate d'amyle. Cette préparation a seulement pour but de maintenir les fils en vue de l'ombrage sous vide, et l'on doit faire attention à ce qu'ils ne soient pas enrobés dans le collodion.

On forme alors par évaporation sous vide, dans un métalliseur Edwards, un film de carbone ''auto-ombré''. L'ombrage doit être effectué sous faible incidence pour accentuer le relief peu important de la surface des fils.

Les fils ombrés sont alors décollés de la plaque de verre par dissolution du collodion dans l'acétone, puis dissous dans le diméthylformamide (D.M.F.) à 70° C.

Les répliques sont recueillies, lavées à l'eau et montées sur porte-objets pour examen.

Les clichés sont réalisés à l'aide d'un microscope électronique Philips E.M. 100 de pouvoir séparateur 10 Å.

II - RESULTATS

Nous avons examiné les échantillons suivants :

- fil non étiré, non traité thermiquement (fig. 17).
- fil non étiré, traité à 120° C pendant une heure (fig. 18).

Il ne semble pas que le traitement thermique ait une influence sur la texture superficielle du fil. Les stries observées, accusées par l'incidence rasante de l'ombrage, gardent à peu près le même aspect.

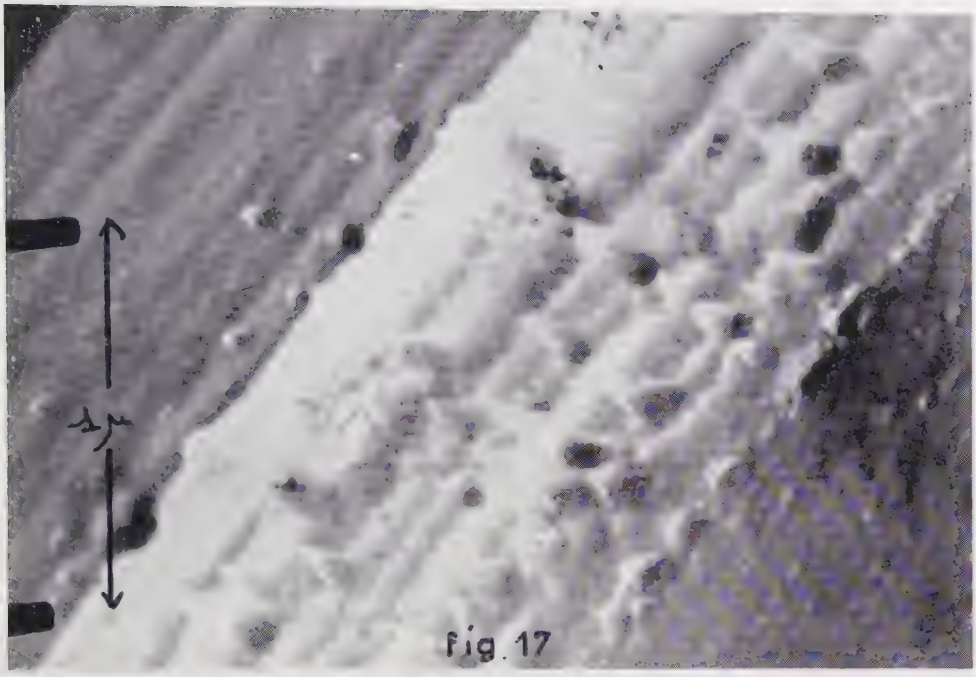

Fig. 17

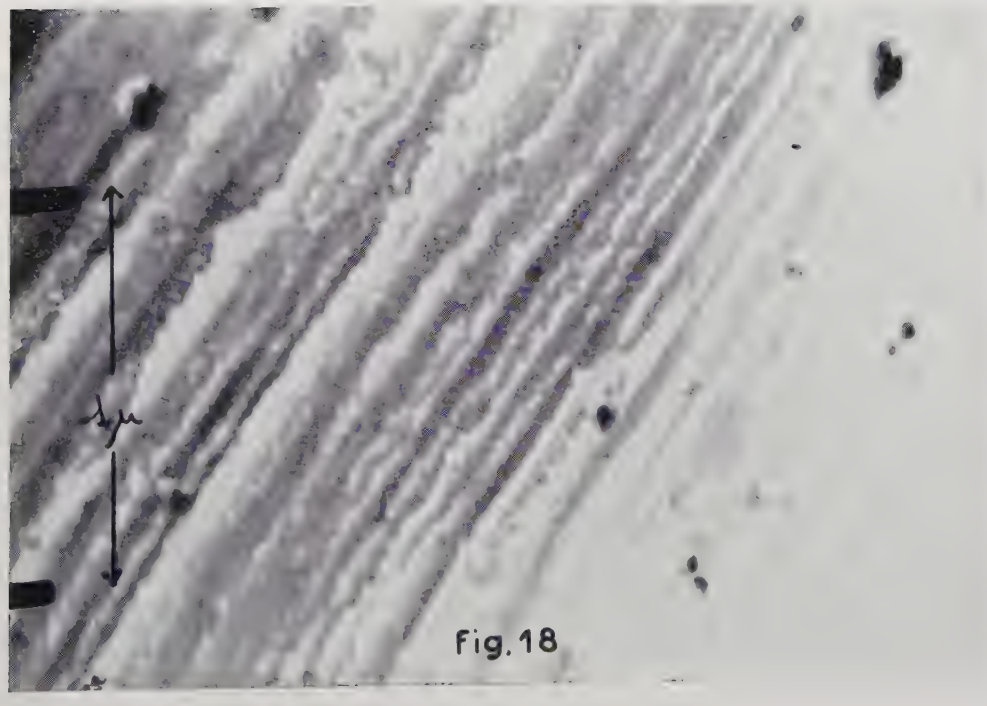

Fig. 18

CHAPITRE IV

TEINTURE DES FIBRES ACRYLIQUES

Dès son apparition sur le marché textile, le P.A.N. a posé aux ingénieurs chimistes un délicat problème. En effet, le caractère hydrophobe de cette fibre et sa texture compacte la rendent peu accessible aux colorants. Les premiers utilisateurs durent rapidement admettre que les méthodes habituelles de teinture n'étaient pas applicables directement au P.A.N. De nombreuses recherches durent ainsi être entreprises. Elles conduisirent tout d'abord à la mise en oeuvre de procédés spéciaux et, parallèlement au renouveau des colorants basiques. En outre, depuis quelques années, on s'attache plutôt à modifier la structure chimique de la fibre.

I - MISE EN OEUVRE DE PROCEDES SPECIAUX

Nous n'étudierons que les classes de teinture les plus importantes.

I - A/ COLORANTS DE CUVE

Un premier résultat positif est dû à THOMAS et MEUNIER (8) qui appliquent les colorants de cuve indigoïdes et thioindigoïdes à partir de bains riches en carbonate de sodium, à une température supérieure à 100° C. Deux ans plus tard, MEUNIER (9) arrive à obtenir des nuances noires en utilisant de grandes quantités de bisulfite de sodium et de soude caustique, dans des jiggers fermés, entre 100° C et 120° C. IANNARONNE et THOMAS(10) améliorent encore le procédé en tamponnant le bain avec du bicarbonate de potassium. Cependant ainsi que le pensait KRAMRISCH (11) il ne semble pas que l'emploi de ce type de teinture soit appelé à un grand développement.

I - B/ COLORANTS ACIDES

Ils sont fixés par l'intermédiaire d'ions métalliques. La méthode ''aux ions cuivreux'' décrite pour la première fois par FEILD et FREMON (12) a fait l'objet de nombreux travaux mais ne s'est pas développée à l'échelle industrielle.

Les ions cuivreux sont produits dans le bain de différentes manières :

a) par addition de sulfate de cuivre et d'un réducteur.

C'est tout d'abord le formaldéhyde sulfoxylate de zinc (13). Mais ce composé attaquant certains colorants acides est remplacé par le sulfate d'hydroxylamine. Les premiers essais consistaient à traiter la fibre avant teinture dans une solution contenant le sel de cuivre et le réducteu (13). Par la suite ces produits sont simplement ajoutés dans le bain.

Les premières hypothèses faites par BLAKER et LAUCIUS (13) sont reprises et complétées par HAPPEN et HENSEL (14) qui montrent pourquoi seuls les ions cuivreux conviennent et non les ions cuivriques.

Il ne semble pas qu'à l'heure actuelle onait trouvé l'explication définitive du phénomène.

D'autres réducteurs tels que furfural, glyoxal, dimère de l'alcool furfuryl en présence de phényl phénol (17) sont mentionnés dans les revues spécialisés.

b) par addition de sulfate de cuivre et de cuivre métallique.

Le métal est introduit sous forme d'un grillage très fin ou d'une plaque mince. C'est le procédé Sandocryl mis au point par les Etablissements SANDOZ (18). Il donne des résultats difficilement reproductibles.

c) au cours de la teinture par électrolyse du bain contenant un sel de cuivre bien choisi (19) (20).

d) par addition dans le bain d'un sel cuivreux selon RATH et SPETCH (21), ce qui évite l'emploi d'un réducteur et élimine tous les inconvénients qui en découlent. Pour cela les auteurs ont été amenés à préparer des sels spéciaux stables.

Dans tous les cas on se place en milieu acide : pH 2 à 3. On emploi généralement la première méthode et l'on teint soit à 100° C, soit sous pression, en remplaçant, dans ce dernier cas, le sulfate d'hydroxylamine pa le bisulfite de sodium (22).

I - C/ COLORANTS METALLIFERES 2/1 ET COLORANTS ACIDES

KACHOYAN et NIEDERHAUSER (15) imaginent une modification de certain groupements nitriles par voie topochimique en traitant les fibres avant teinture par un sel d'hydroxylamine en milieu alcalin. Il s'agit du procédé GEVAERT-C.F.M.C. qui confère aux fibres une grande affinité pour les colorants ci-dessus. SCHOUTEDEN (16) attribue l'amélioration de l'affinité tinctoriale à la présence de groupements acides hydroxamiques.

I - D/ COLORANTS PLASTOSOLUBLES

Ces colorants mis au point à l'occasion de la teinture de l'acétate de cellulose sont appliqués suivant deux méthodes (8) (9) (23) (24) (11) (25) :

a) Teinture à 100° C, en présence ou non de véhiculeurs tels que aniline, acide anthranilique, crésol, résorcinol ...

Le mécanisme d'action de ces véhiculeurs n'a pas fait l'objet d'une étude propre aux fibres acryliques.

b) teinture sous pression, généralement sans véhiculeurs.

Ces colorants plastosolubles possèdent un point de saturation relativement bas et se prêtent surtout à la réalisation de nuances claires et moyennes présentant un bon unisson.

Le processus tinctorial serait le même que pour les autres polymères synthétiques : adsorption du colorant à la surface de la fibre puis dissolution.

Notons que l'emploi de températures élevées est entré comme un élément tout à fait nouveau dans l'industrie de la teinture comme conséquence du développement des fibres synthétiques en général.

II - RENOUVEAU ET DEVELOPPEMENT DES COLORANTS BASIQUES

Ces colorants, appelés parfois cationiques, ont longtemps trouvé un emploi important en soierie à cause de leur extrême vivacité. Cependant ils ne présentent ni sur soie, ni sur laine, ni sur fibres cellulosiques une solidité suffisante à la lumière, en sorte qu'ils étaient un peu tombés en désuétude. On peut dire sans exagération qu'ils furent redécouverts à l'occasion de la teinture des fibres acryliques. Par la suite ils furent adaptés et les ingénieurs chimistes mirent au point des colorants ''basiques modifiés''. Ils sont connus sous les dénominations commerciales suivantes :

LYRCAMINE	C.F.M.C.
DEORLINE	Ciba
ASTRAZON	Bayer
SEVRON	Du Pont de Nemours, etc...

Ils sont appliqués en bain faiblement acide (addition d'acide acé-

tique) en présence d'agents non ioniques (8) (9) (13) (24) (25) (26) (27), soit à l'ébullition, soit sous pression. On obtient ainsi des nuances très vives, et la teinture sous pression permet en particulier les nuances les plus foncées, les noirs y compris.

Il est nécessaire d'employer un ''retardateur'', produit à cation actif, qui, se fixant sur les sites actifs de la fibre concurremment au colorant, ralentit sa montée. On utilise généralement des amines ou des sels d'ammonium quaternaire (28) (29).

Le mécanisme d'action de ces colorants a fait l'objet de nombreux travaux. Citons ceux de CLARKE et BIDGWOOD (27) et plus récemment de BECKMANN (30).

Indiquons enfin la commercialisation de fils et de fibres ''teints dans la masse''. Cette technique a cependant été difficile à mettre en oeuvre au début du développement des acryliques (31) (15).

III - MODIFICATIONS STRUCTURALES DES FIBRES

Les procédés spéciaux que nous avons brièvement passés en revue ne constituent pas la solution définitive du problème de la teinture des fibres acryliques. Aussi a-t-on été amené à étudier des modifications des polymères acryliques afin de leur conférer une certaine affinité vis à vis des colorants pour laine et coton. On a ainsi créé un grand nombre de polymères mixtes.

III - A/ PAR INTRODUCTION DE GROUPEMENTS CHIMIQUES

a) principalement des groupements basiques conférant aux fibres une bonne affinité pour les colorants acides pour laine et directs pour coton. On peut former des comonomères par exemple avec :

- la vinylpyridine 6 à 10 % (32) (33).
- la vinylpyrolidine (24).

b) introduction de groupements carboxyliques ou sulfoniques, par exemple 5 % de sulfonate d'alkényle aromatique (39).

Ces fibres ont une affinité améliorée surtout vis à vis des colorants basiques qui se fixent sur les sites acides ainsi créés.

III - B/ PAR DESSERREMENT DE LA TEXTURE

On intercale des molécules plus volumineuses n'ayant pas d'affinité pour le colorant, mais permettant son passage par ouverture des chaînes.

On forme ainsi des copolymères statistiques avec de l'acétate de vinyle, de l'acrylate ou du méthacrylate de méthyle (34) (35).

III - C/ PAR MELANGE DE POLYMERES

On peut faire un mélange polyacrylonitrile, acétate de polyvinyle (38). Mais des problèmes de compatibilité se posent dans ce cas (39).

CHAPITRE V

COMPORTEMENT VIS A VIS DE CERTAINES MATIERES COLORANTES

Les études aux rayons X nous ont permis de situer de façon assez précise la température de transformation structurale du P.A.N. à sec (100°C) ou en milieu aqueux (70°C).

Les mesures de surfaces sont trop imprécises pour révéler une différence entre un fil traité thermiquement et un fil non traité.

La microscopie électronique ne permet pas non plus de faire cette distinction. Elle montre cependant que la surface est loin d'être géométrique.

Il nous a donc semblé que seule une étude d'adsorption ou d'absorption chimique d'un colorant, pourrait être à la fois assez sensible et sélective pour voir si la transformation structurale affecte réellement, soit la surface spécifique de la fibre, soit le coefficient de diffusion dans le solide, soit encore la quantité de colorant fixée à l'équilibre.

Pour mettre en oeuvre cette technique il fallait trouver une matière colorante susceptible de se fixer à une température inférieure au point de transformation par un mécanisme soit d'adsorption, soit de dissolution. Nous avons systématiquement essayé de teindre à 50° C au moyen de six colorants C.F.M.C.

- deux plastosolubles :
  - Orange acétoquinone lumière J R L,
  - Bleu acétoquinone R.
- deux basiques :
  - Vert brillant cristaux,
  - Violet de Paris.
- deux acides :
  - Rouge supracide 2 B,
  - Vert acide solide lumière 3 B L.

Seul le Violet de Paris nous a permis d'observer, à cette température, une fixation sur le fil non étiré.

A température plus élevée, 99°.C, nous avons essayé plusieurs colorants de la Société Ciba :

- trois "basiques modifiés" :

  Rouge Déorline brillant 3 B,

  Bleu Déorline B R,

  Bleu Déorline 5 G.

- trois plastosolubles :

  Orange Cibacète 2 R,

  Bleu Cibacète F 3 R,

  Violet Cibacète R B.

Tous ces composés se fixaient suffisamment sur la fibre pour permettre des dosages, mais un seul, le Bleu Déorline B R, nous a permis d'observer une différence de comportement entre le fil témoin et un fil ayant subi un traitement thermique en atmosphère saturée de vapeur d'eau, que nous désignerons sous le nom de fil traité R. Nous ne fournirons que les résultats relatifs à ce colorant.

I - TEINTURE DES ECHANTILLONS

I - A/ DISPOSITIF EXPERIMENTAL (fig. 19)

Les essais sont effectués dans des flacons de verre PYREX de 150 cm^3, fermés par un rodage surmonté d'un tube de verre de 20 cm de long, jouant le rôle de réfrigérant.

L'échantillon à teindre est fixé à l'extrémité inférieure d'une tige métallique (acier inox), dont l'extrémité supérieure est reliée à un système d'agitation vertical. Le mouvement de l'échevette dans le bain maintient une concentration homogène du colorant en solution.

Les flacons sont placés dans un thermostat à bain d'huile.

Notre dispositif nous permet d'effectuer les essais sur trois échantillons en même temps.

I - B/ TEINTURE

Le fil non étiré est préparé en échevettes de 0,1 g environ, lavées dans 100 cm^3 de solution contenant :

2 g/l ultravon J U,

0,5 g/l phosphate trisodique,

pendant trente minutes à 50° C, rincées et séchées. On élimine ainsi les impuretés qui souillent la surface des fils.

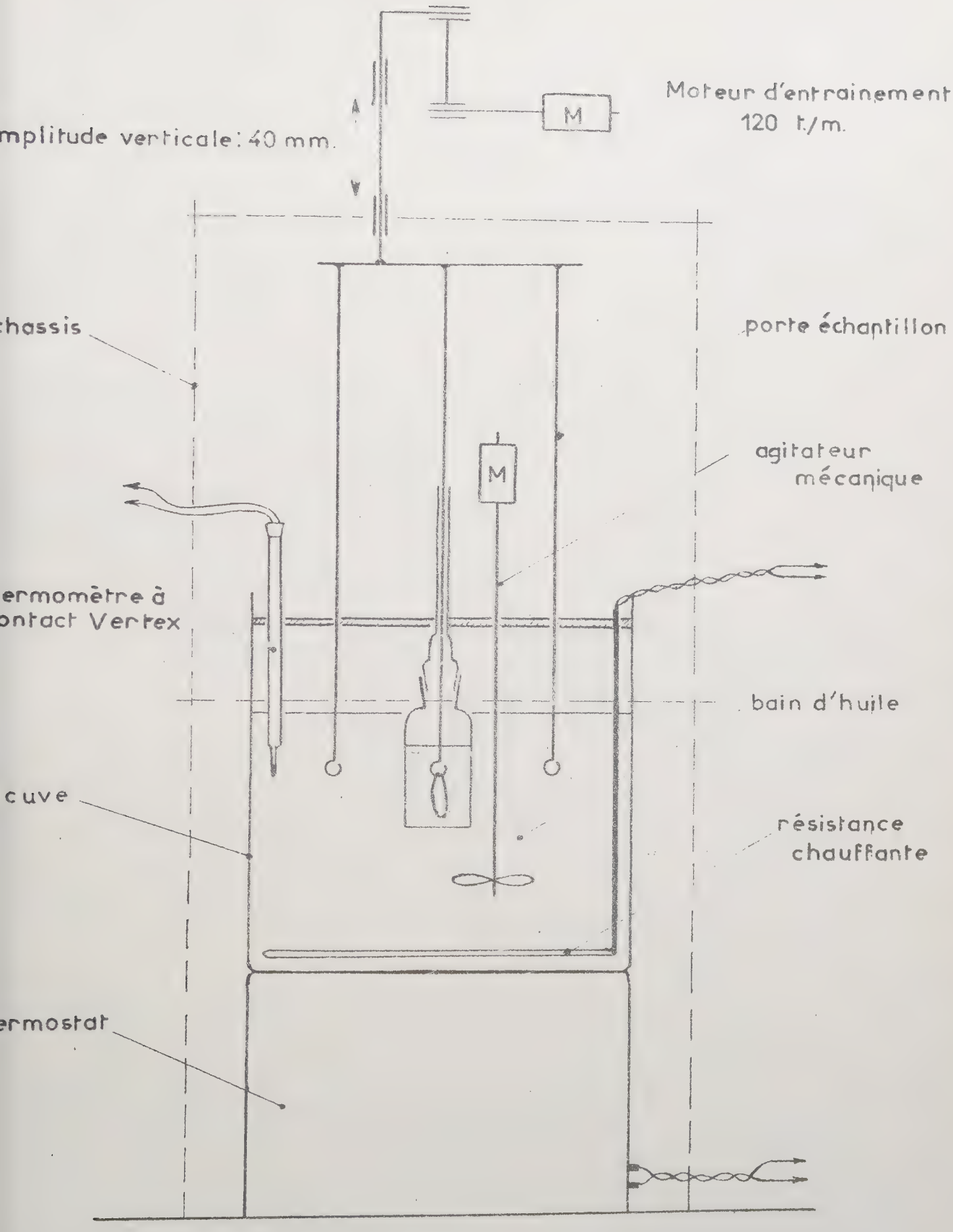
mplitude verticale: 40 mm.
M
Moteur d'entrainement
120 t./m.
hassis
porte échantillon
M
agitateur
mécanique
ermomètre à
ontact Vertex
bain d'huile
cuve
résistance
chauffante
ermostat

Fig. 19

Les volumes de teinture employés sont importants : 100 cm^3 de solution de colorant dans l'eau permutée (concentration allant de 0,01 g/l à 0,5 g/l), en présence de 1 cm^3/l d'acide acétique à 40 %.

a) Teinture à 50° C

Les flacons contenant le bain de teinture sont préalablement portés à la température de l'expérience. L'échevette n'est introduite que lorsque l'équilibre de température est atteint, et laissée un temps variable à cette température.

b) Teinture à 99° C

La matière est "entrée" à 50°C puis on élève la température jusqu'à 99°C rapidement. Les temps de teinture sont comptés à partir du moment où l'on atteint la température voulue.

Au sortir du bain les fils sont rincés rapidement à l'eau froide, essorés sur papier filtre et laissés à l'air environ vingt quatre heures.

I - C/ DOSAGE DU COLORANT MONTE SUR LA FIBRE

La quantité de colorant fixée par nos échantillons est déterminée, après désorption, par dosage colorimétrique des désorbats.

a) Extraction du colorant

Notre choix s'est porté sur une solution d'acide acétique à 40 %. Une quantité connue de fil sec est introduite dans une fiole conique à extraction surmontée d'un tube réfrigérant. La désorption pratiquement complète du colorant est obtenue après trois ou quatre extractions. Les désorbats sont réunis et portés à un volume convenable, afin que les solutions obtenues aient des concentrations comprises dans les limites de la courbe d'étalonnage.

b) Dosage colorimétrique

Nous travaillons à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du colorant : 620 mμ pour les deux types de colorant.

Nous établissons la courbe d'étalonnage du colorant c'est-à-dire la courbe des variations d'intensité de transmission en fonction de la concentration, à partir de solutions de concentrations connues (fig. 20 et 21).

Nos mesures ont été faites à l'aide du photocolorimètre LUMETRON (Photovolt Corporation).

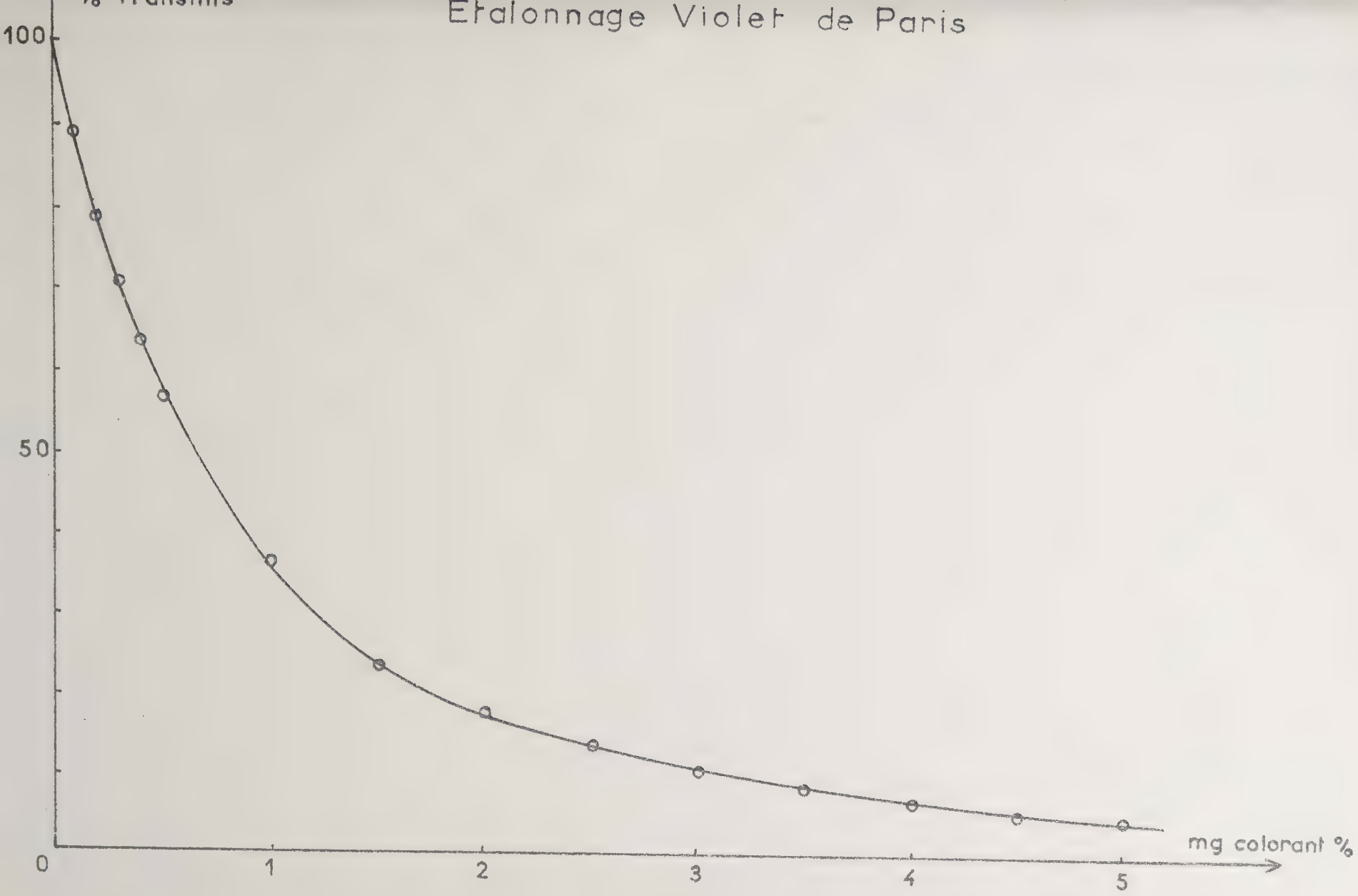
% Transmis
Etalonnage Violet de Paris
100
50
0
1
2
3
4
5
mg colorant %

Fig. 20

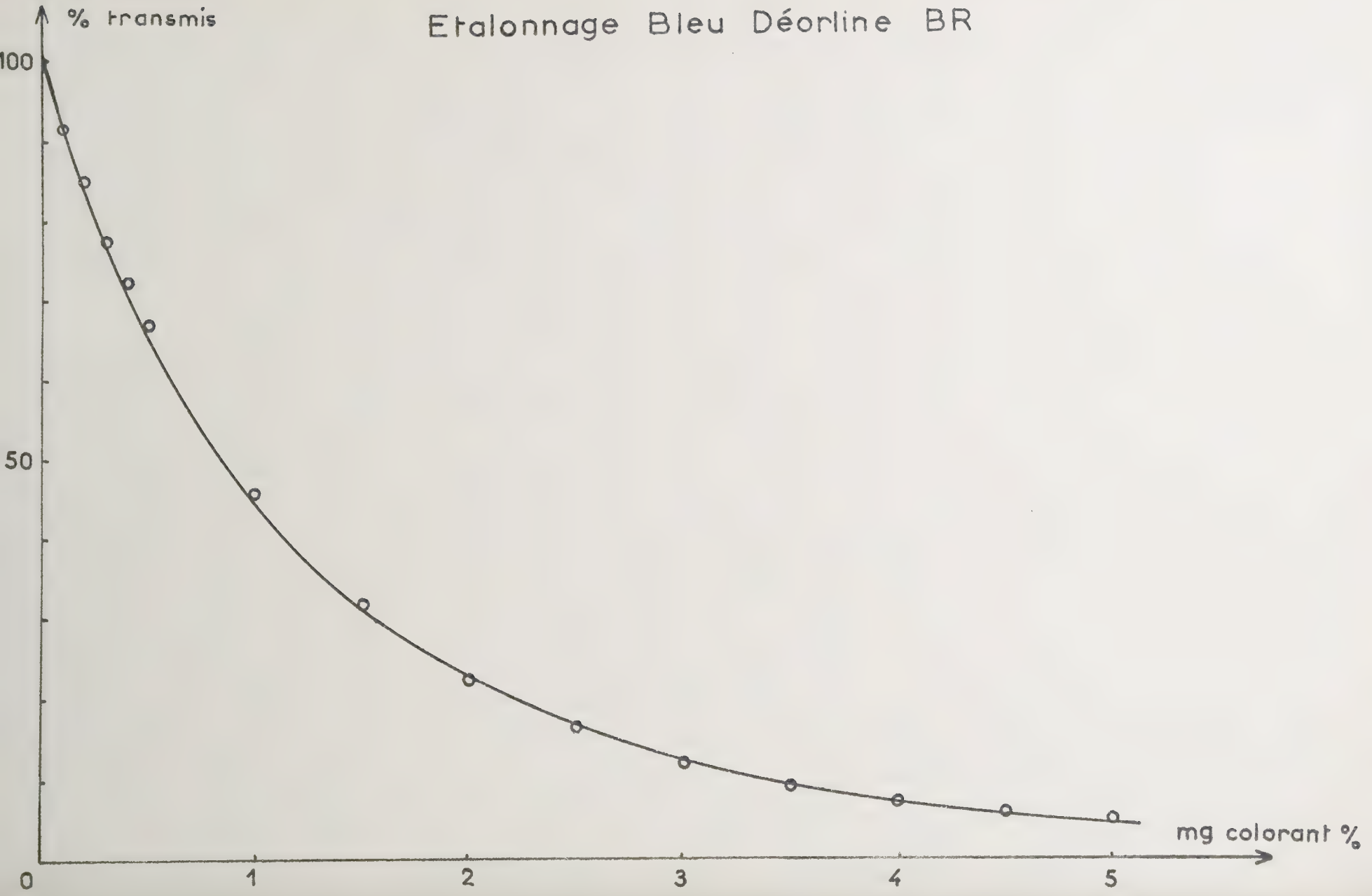
Etalonnage Bleu Déorline BR
% transmis
100
50
0
1
2
3
4
5
mg colorant %

Fig. 21

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II - A/ TEINTURE A 50° C PAR LE VIOLET DE PARIS

Des essais comparatifs ont été réalisés sur les trois échantillons suivants :

a - fil non étiré, non traité thermiquement.

b - fil non étiré, traité à 120° C pendant une heure dans une étuve.

c - fil non étiré, traité R.

Les résultats obtenus pour des temps de teinture s'échelonnant entre quinze minutes et deux heures, exprimés en mg de colorant fixé par gramme de fibre, sont rassemblés dans le tableau suivant :

Durée de l'expérience.	Quantité de colorant fixée mg/g ± 3 %		
	témoin non traité	traité 120° C	traité R
15 minutes	0,169	0,172	0,213
30 minutes	0,180	0,188	0,300
1 heure	0,246	0,250	0,285
2 heures	0,253	0,225	0,288

Tableau 4

Les courbes correspondantes (fig.22) présentent un palier horizontal après une demi-heure de contact. Cette forme est incompatible avec un phénomène de réaction hétérogène impliquant la diffusion des molécules de colorant de la périphérie vers le centre des brins. Elle ne peut s'expliquer que par une adsorption chimique, le palier correspondant à la saturation des sites de chimisorption au voisinage de la surface.

Pour préciser cette hypothèse nous avons déterminé une isotherme d'adsorption du Violet de Paris à 50° C et pour des temps de contact d'une heure, sur le fil traité R. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant.

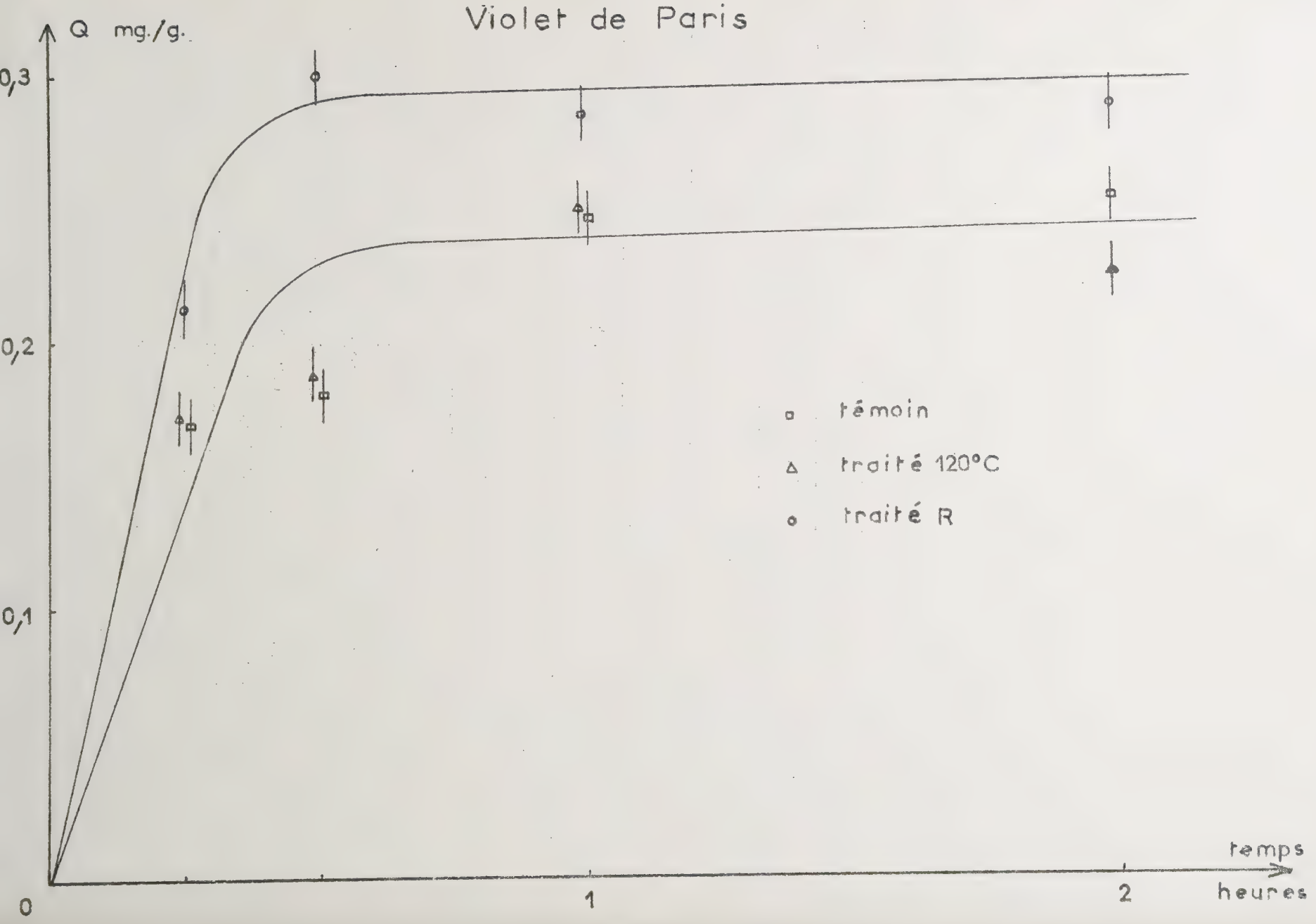
Violet de Paris
Q mg./g.
0,3
0,2
0,1
0
1
2
temps
heures
témoin
traité 120°C
traité R

fig. 22

Concentration du bain g/l	0,01	0,05	0,1	0,25	0,5
colorant fixé Q m/g	0,289 ; 0,300 ; 0,295	0,287	0,285	0,570 ; 0,525 ; 0,550	0,663 ; 0,538 ; 0,600

Tableau 5

Nous en déduisons la courbe de la figure 23.

Conformément à ce qu'on pouvait attendre, la courbe présente un palier entre les concentrations 0,01 et 0,1 g/l qui milite en faveur de l'établissement d'une monocouche de réactif à la surface du solide. De nombreux auteurs ont déjà étudié une méthode semblable pour déterminer la surface spécifique de solides minéraux (36). EWING et LIU (37) ont mis en oeuvre des molécules de Violet cristallisé, en leur attribuant une surface d'encombrement de 171 $Å^2$. En prenant cette même valeur (le Violet de Paris de formule brute $C_{24}\ H_{18}\ N_3\ Cl$ ayant une constitution très voisine) nous pouvons déterminer la surface spécifique de la fibre :

$$S = \frac{171 \times 10^{-20} \times 0,3 \times 10^{-3} \times 6,02 \times 10^{23}}{393,5}$$

$$\# 0,9\ m^2/g$$

Ce calcul conduit à une surface 15 fois plus grande que la surface géométrique. Les états de surface déterminés au microscope électronique ne permettent pas d'expliquer une pareille différence. Par contre, il est possible que les molécules de Violet de Paris ne se disposent pas à plat sur la fibre, mais se présentent par la tranche, auquel cas la surface d'encombrement doit être réduite d'un facteur difficile à évaluer mais important. On peut également penser que cette monocouche n'est qu'une première approximation, et que la zone teinte a en réalité une épaisseur, trop faible pour être déterminée expérimentalement.

Il faudrait donc parler de ''surface spécifique réactive'', probablement différente de la surface spécifique déterminée au moyen d'adsorbat sans affinité pour la fibre. La première serait probablement plus utile pour interpréter certains phénomènes de teinture.

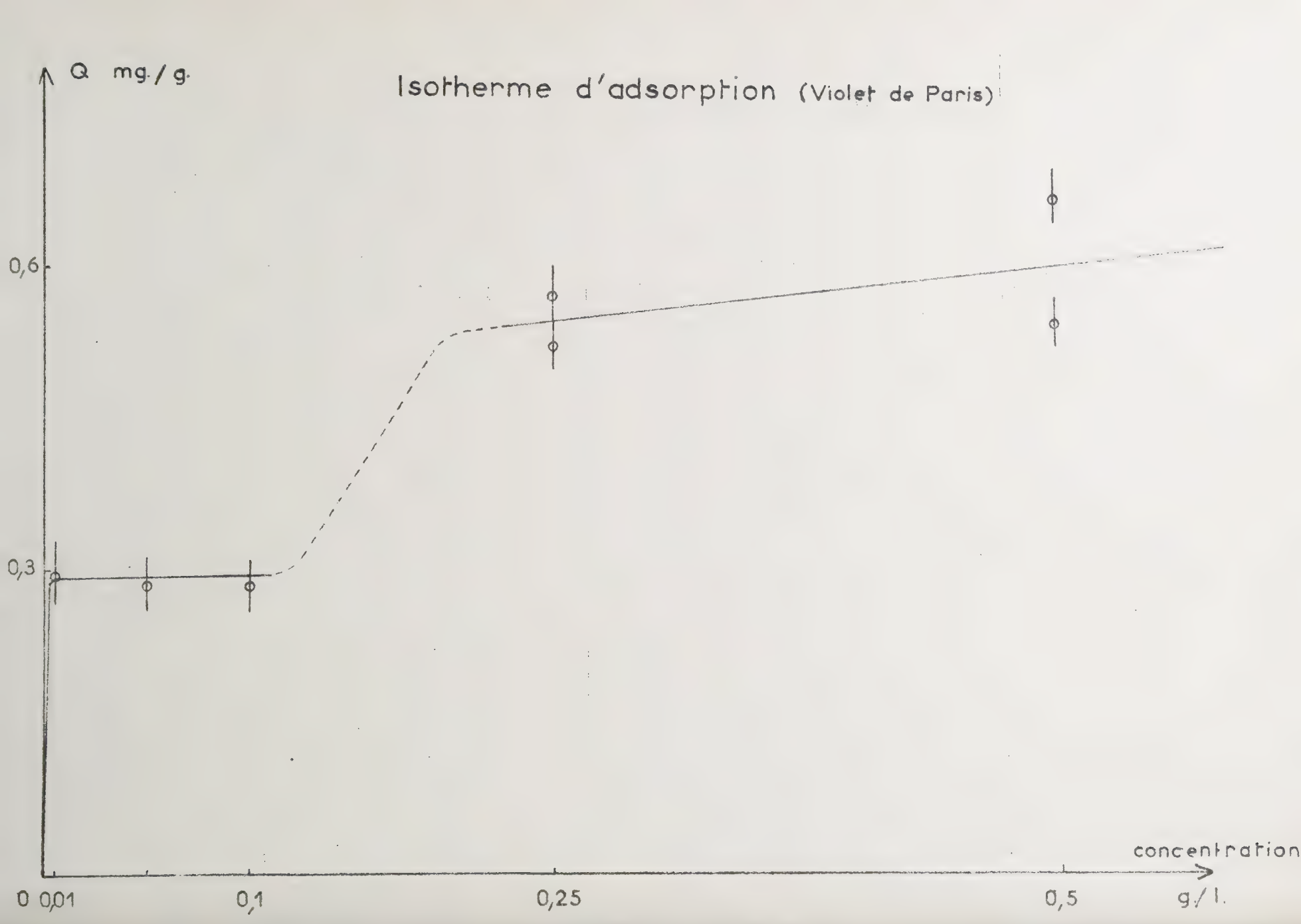
Q mg./g.
Isotherme d'adsorption (Violet de Paris)
0,6
0,3
concentration
0 0,01 0,1 0,25 0,5 g./l.

fig. 23

Les échantillons a et b ne manifestent (figure 22), aux erreurs expérimentales près, aucune différence de comportement.

Par contre le fil traité R fixe environ 25 % de colorant en plus à saturation.

Selon l'hypothèse précédente notre traitement ne ferait subir aucune variation de ''surface réactive'' à la fibre, alors que le traitement en atmosphère de vapeur d'eau augmenterait celle-ci de 25 %.

II - B/ TEINTURE A 99°C PAR LE BLEU DEORLINE B R

Des essais comparatifs ont été réalisés sur les mêmes échantillons que précédemment, mais pour quatre concentrations du colorant ''basique modifié'' Bleu Déorline B R.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 6 (page 38).

Nous en déduisons les courbes des figures des figures 24 - 25 - 26.

Aux erreurs expérimentales près, on peut admettre un comportement identique du fil témoin et du fil traité thermiquement par nos soins.

Compte tenu des résultats de l'essai précédent on devait s'attendre à un tel comportement . En effet le fil témoin subissant la transformation structurale à la température du bain, et en admettant que les ''surfaces réactives'' des fils témoin et traité à l'air ne changent pas, les deux échantillons doivent présenter les mêmes propriétés tinctoriales à 99° C.

Concentration en g/l	Durée de l'expérience	Quantité de colorant fixé Q mg/g		
		témoin	traité 120° C	traité R
0,1 g/l	15 minutes	4,67 ; 4,54 } 4,60	4,07 ; illegible } 4,05	1,915 ; 2,070 } 2,000
	30 minutes	5,47 ; 5,42 } 5,45	4,49 ; 5,32 } 4,90	2,205 ; 2,310 } 2,25
	1 heure	7,16 ; 6,76 } 6,95	8,05	4,99 ; 5,02 } 5,00
	2 heures	12,00 ; 12,22 } 12,10	11,85 ; 13,97 } 12,90	9,26 ; 10,74 } 10,00
0,05 g/l	15 minutes	5,06 ; 5,00 } 5,00	4,98 ; 4,98 } 4,98	3,69 ; 3,44 } 3,60
	30 minutes	5,62 ; 6,14 } 5,60	6,57 ; 6,71 } 6,65	5,28 ; 4,33 } 4,80
	1 heure	6,6 ; 6,54 } 6,55	7,55 ; 6,08 } 6,90	6,33 ; 6,08 } 6,20
	2 heures	11,15 ; 11,2 } 11,17	11,05 ; 11,02 } 11,03	8,10 ; 8,68 } 8,40
0,025 g/l	15 minutes	5,12 ; 4,61 } 4,86	6,08 ; 4,50 } 5,29	3,21 ; 2,92 } 3,10
	30 minutes	7,43 ; 7,48 } 7,45	6,97 ; 6,87 } 6,90	4,82 ; 5,17 } 5,00
	1 heure	9,025 ; 8,75 } 8,90	9,90	8,49 ; 8,37 } 8,40
	2 heures	11,2 ; 11,7 } 11,50	11,2 ; 11,2 } 11,20	9,50 ; 9,70 } 9,60
0,01 g/l	15 minutes	4,8 ; 4,72 } 4,75	5,10 ; 4,77 } 4,95	3,34 ; 3,12 } 3,20
	30 minutes	5,29 ; 5,73 } 5,57	4,37 ; 4,44 } 4,40	3,41 ; 3,51 } 3,45
	1 heure	6,9 ; 6,5 } 6,70	6,32 ; 6,22 } 6,27	illegible ; 5,7 } 5,70
	2 heures	7,07 ; 7,07 } 7,07	6,81 ; 5,48 } 6,14	5,33 ; 5,66 } 5,50

Tableau 6

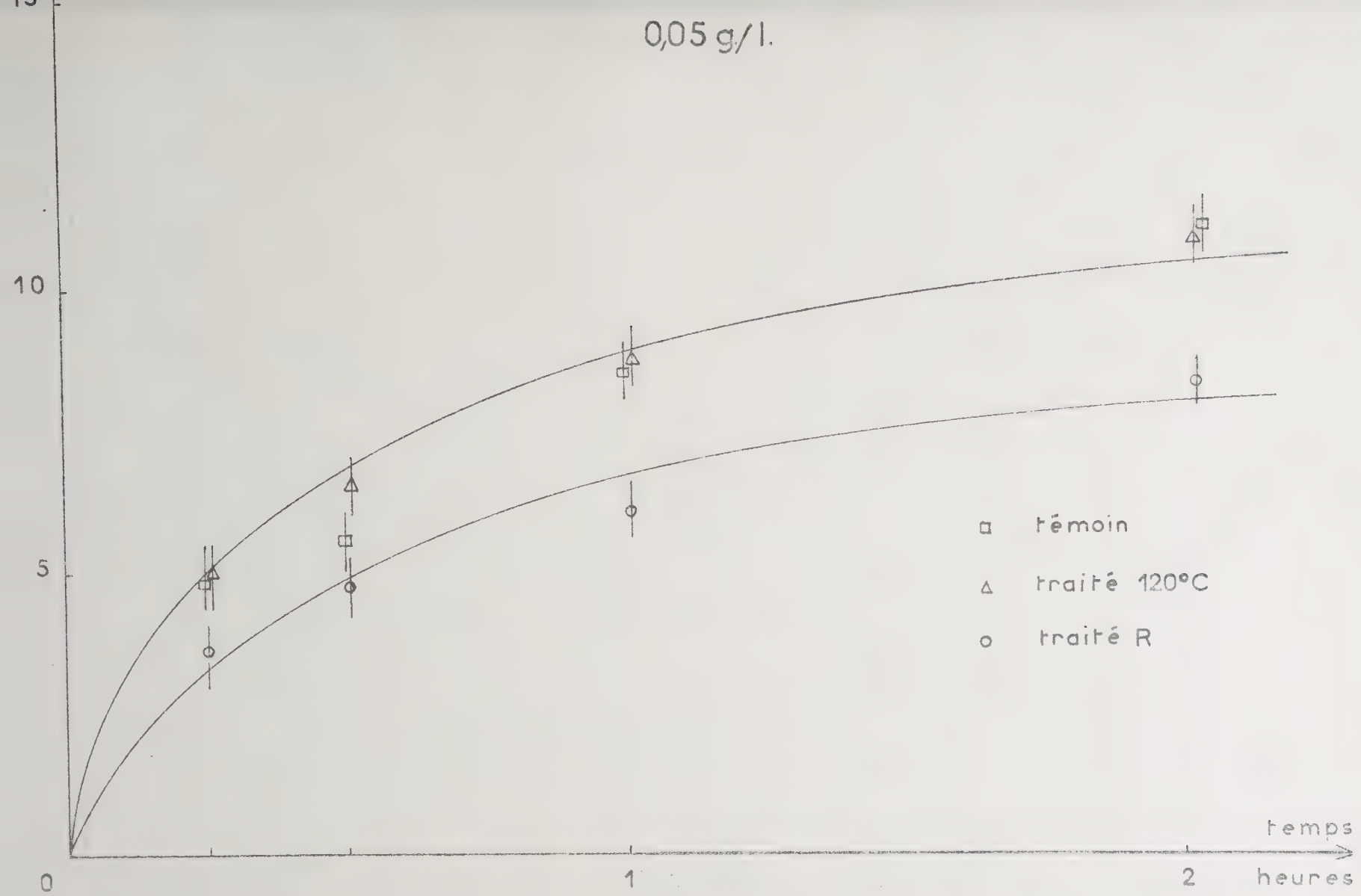

fig. 24

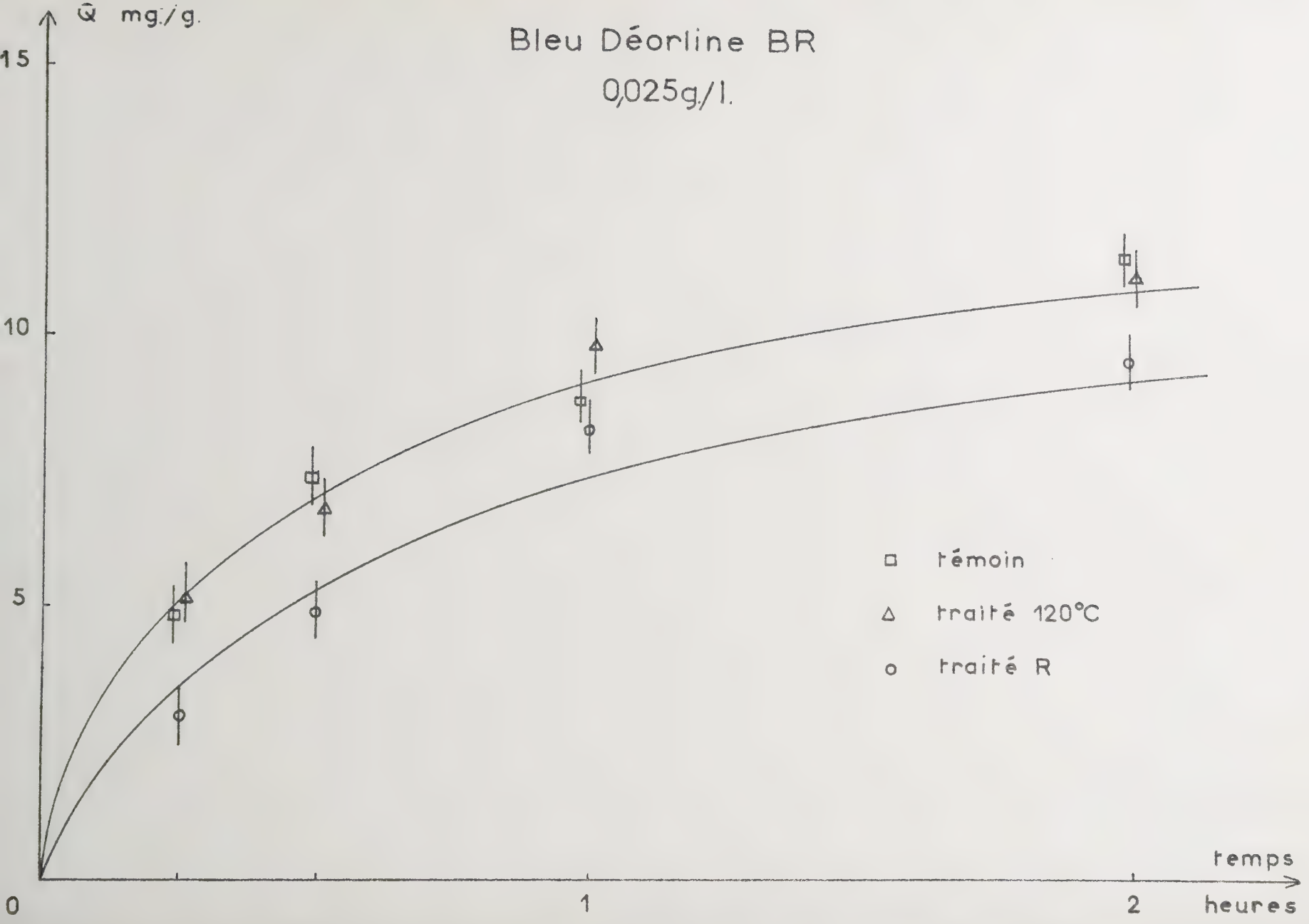
Q mg./g.
Bleu Déorline BR
0,025g./l.
15
10
5
0
1
2
temps
heures
témoin
traité 120°C
traité R

fig. 25

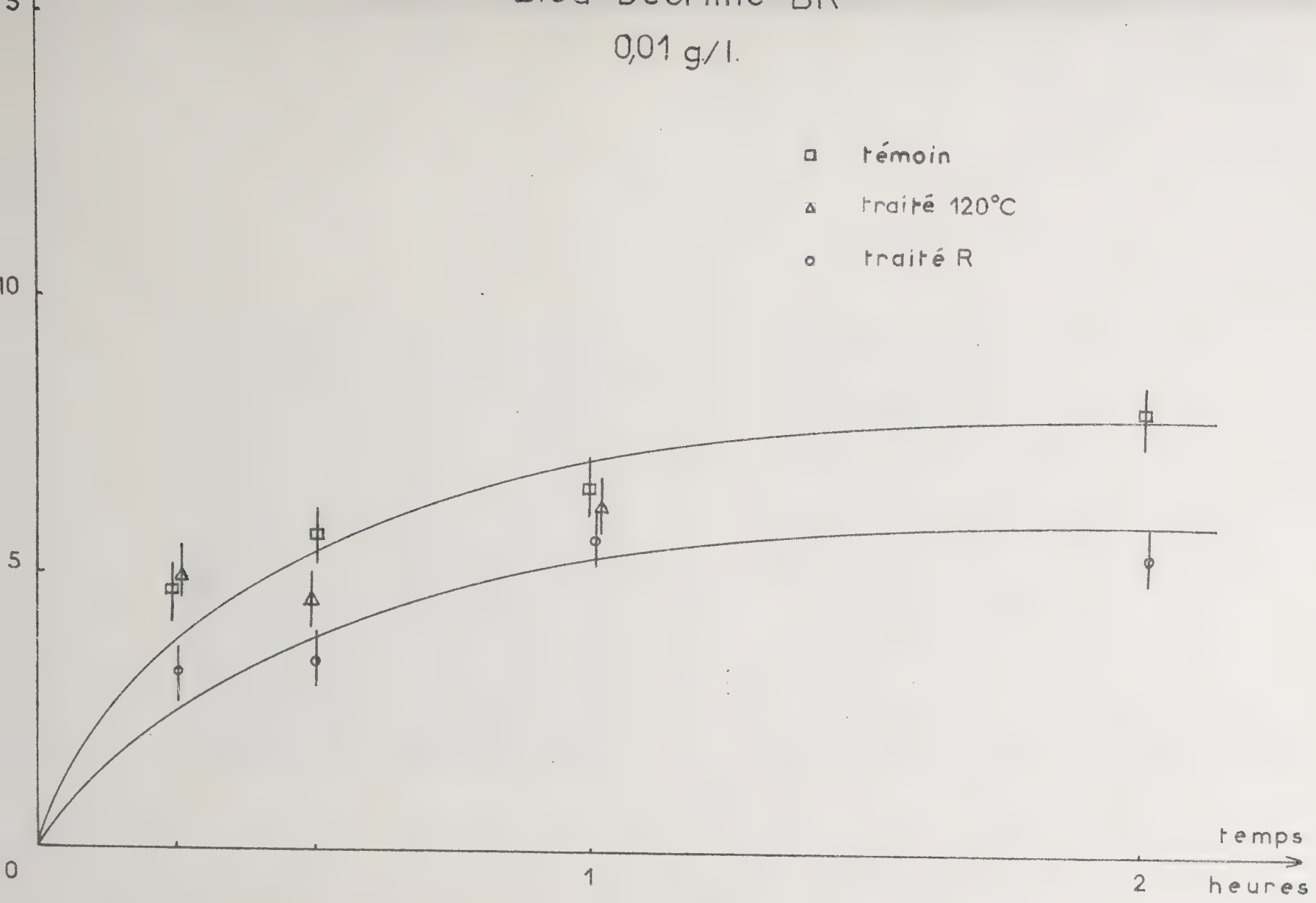

Fig. 26

L'allure de la courbe aussi bien que la quantité importante de colorant fixé, militent en faveur d'un phénomène d'adsorption par mécanisme de diffusion en phase solide, depuis la surface vers le centre des fibres. Les courbes correspondant respectivement aux concentrations 0,05 et 0,025 g/l (fig. 24 - 25) sont superposables entre elles, alors que celles de la figure 26 (0,01 g/l) se placent nettement en-dessous des deux premières. Une telle disposition peut s'expliquer par l'établissement d'une phase adsorbée complète de colorant, pour une concentration comprise entre 0,01 et 0,025 g/l. En dessous de cette concentration la quantité de colorant qui pénètre dans la fibre varie avec la concentration du bain. Au-delà, la quantité de colorant qui diffuse dans la fibre est indépendante de la composition de la phase aqueuse, puisque la densité superficielle en molécules de réactif est constante et correspond à une phase condensée.

Nous n'avons pas tracé les courbes correspondant à la teneur 0,1 g/l, qui ont une allure un peu différente des trois précédentes, pour des raisons que nous n'avons pas pu déterminer (rôle de coupage, dissolution incomplète du colorant...).

Le fil traité R présente systématiquement une différence à 20 à 30 %. mais en sens inverse de celle observée avec le Violet de Paris.

Dans l'hypothèse où les deux fils ont subi la même évolution de structure, ce résultat serait en contradiction avec le sens de l'évolution des surfaces. Pour lever ce doute, nous avons soumis le fil traité à l'analyse aux rayons X. Le diagramme obtenu (fig. 27) ne présente qu'une faible différence avec celui du fil non traité (fig. 2).

Il n'est donc pas possible d'admettre des vitesses de diffusion en phase solide identiques pour ces deux échantillons.

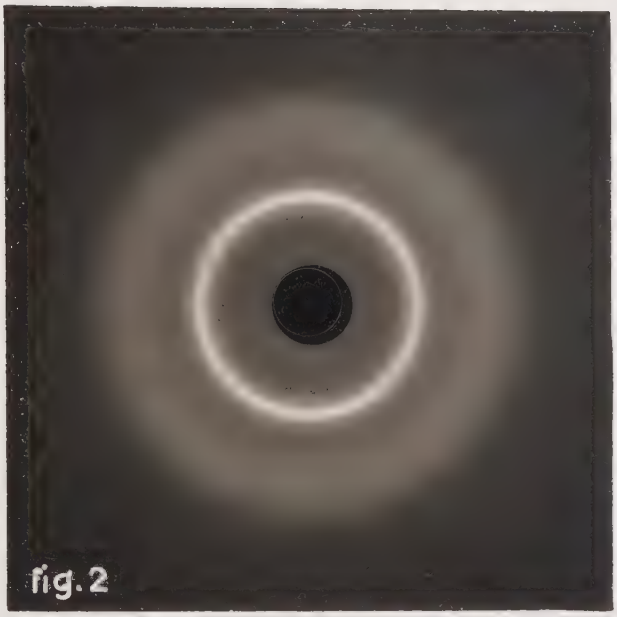

fig. 2

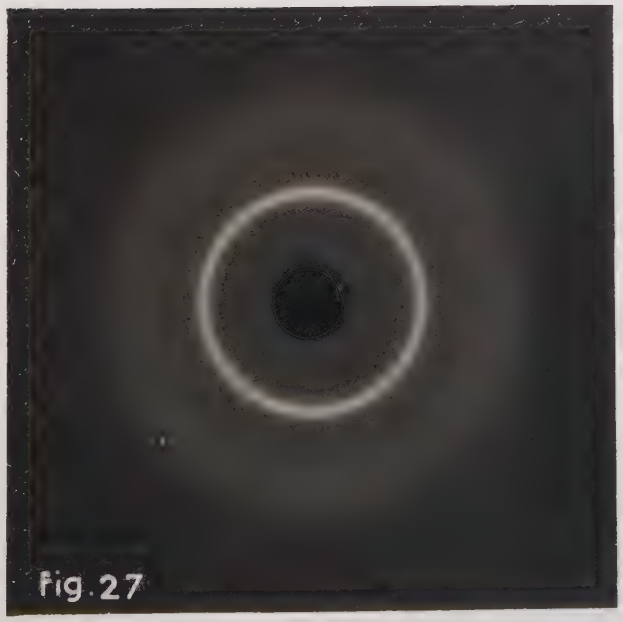

fig. 27

CONCLUSION

Le but de notre travail était de rechercher si certaines propriétés physiques ou chimiques sont susceptibles de manifester une évolution au point de transformation structurale observée par STEFANI (1) sur le P.A.N. soumis à un traitement thermique.

Nous avons donc été conduits à préciser comment les clichés de diffraction de rayons X se modifient en fonction, d'une part de la température, d'autre part des milieux de traitement (air sec ou phase aqueuse).

Quel que soit le mode de traitement réalisé au laboratoire, nous n'avons pu observer aucune variation, ni de la surface spécifique, ni de l'aspect superficiel de la fibre examinée au microscope électronique, ni de l'aptitude à la teinture en relation avec la transformation structurale déterminée par le seul effet d'un traitement thermique.

Accessoirement nous avons proposé une méthode de mesure de la ''surface réactive'' par adsorption superficielle de colorant, démontage ultérieur, puis dosage colorimétrique . Il reste à déterminer le rapport entre cette ''surface réactive'' et la surface spécifique.

Des mesures systématiques de teinture par adsorption ou absorption, à différentes températures et pour diverses concentrations en colorant, sont nécessaires pour complèter ce travail.

-=-=-=-=-=-=-=-

BIBLIOGRAPHIE

(1) STEFANI — Thèse Lyon (1960).

(2) WARD — Résumé dans The Dyer (1961) 75 n° 2 137.

(3) BRUNAUER, EMMET et TELLER — J. Am. Soc. (1938) 60 309.

(4) Ch. et I. EYRAUD — Laboratoire (1955) 12 1320.

(5) ANTOLINI — Thèse Lyon (1961).

(6) GUTHRIE — J. T. I. (P) (1956) 47 P 48.

(7) Anonyme — J. T. I. (T) (1960) 51 T 392.

(8) THOMAS et MEUNIER — A.D.R. (1948) 38 925.

(9) MEUNIER — A.D.R. (1951) 40 51.

(10) LYLE, IANNARONNE et THOMAS — A.D.R. (1951) 40 585.

(11) KRAMRISCH — J.S.D.C. (1957) 73 85.

(12) FEILD et FREMON — Text. Res. J. (1951) 21 531.

(13) BLAKER et LAUCIUS — A.D.R. (1952) 41 39.

(14) HAPPEN et HENSEL — Rayonne Fibranne et Fibres synthétiques (1953) 12 16.

(15) KACHOYAN et NIEDERHAUSER — Teintex (1957) 12 909.

(16) SCHOUTEDEN — Teintex (1959) 4 205.

(17) Anonyme — U.S. Patent 2 812 230 Nov. 5 (1957).

(18) Anonyme — J.S.D.C. 38 5.

(19) ROCHESTER et BEATTIE — U.S. Patent Résumé dans C A April 25 (1957) 6 175 i.

(20) Anonyme — Brit. 803 095 Résumé dans C A Feb. 25 (1959) 3 723 i.

(21) RATH et SPECHT — Melliand Textilb (1958) 39 281.

(22) GERAULT — Bulletin du C.R.B. (1959-1960).

(23) MEUNIER, LAUCIUS, BROOKS et THOMAS — A.D.R. (1953) 42 470.

(24) HAPPE — Rayonne Fibranne et Fibres synthétiques (1954) 12 25.

(25) GEERING — Can Textile J. (1956) 73 43.

(26) NEARY et THOMAS — A.D.R. (1957) 46 625.

(27) CLARKE et BIDGWOOD — A.D.R. (1955) 44 631.

(28)	FRANK et PARKER	The Dyer (1957) 68 447.
(29)	COHEN et ENDLER	A.D.R. (1958) 47 390.
(30)	BECKMANN	Melliand Textilb (1958) 39 1121.
(31)	Anonyme	A.D.R. (1957) 46 125.
(32)	Anonyme	U.S. Patent 2527863 Oct. 31 1950.
(33)	REMINGTON et SCHROEDER	Text. Res. J. (1957) 27 177.
(34)	Anonyme	l'Industrie textile (1959) 5 384.
(35)	BURNTHALL	A.D.R. (1959) 48 41.
(36)	ORR et DALLA VALLE	Fine particules measurement (1959) Mac Millan Company Pub N.Y. p.221.
(37)	EWING et LIU	J. Colloïd Sci. (1953) 8 204-13.
(38)	RHODIACETA	B.F. 1080715 21 avril 1953.
(39)	D.M. CATES et H.J. WHITE	J. Polym. Sc. (1956) 20 155-195.

TABLES DES MATIERES

	Page :
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Etude aux Rayons X	3
I. Réalisation des diagrammes	3
II. Traitement des fibres	4
A/ Traitement par voie sèche	4
B/ Traitement en phase aqueuse	5
III. Résultats	
CHAPITRE II : Mesure des surfaces spécifiques	11
I. Description de l'appareil	12
A/ Balance	12
B/ Production de vide	12
C/ Introduction d'azote	14
II. Utilisation	14
III. Résultats expérimentaux	14
A/ Mesure d'adsorption et de poussée sur la nacelle	14
B/ Calcul de la poussée sur le produit	15
IV. Conclusions	17
CHAPITRE III : Microscopie électronique	19
I. Réalisation des clichés	19
II. Résultats	19
CHAPITRE IV : Teinture des fibres acryliques	21
I. Mise en oeuvre des procédés spéciaux	21
A/ Colorants de cuve	21
B/ Colorants acides	21
C/ Colorants métallifères 1/2 et colorants acides	22
D/ Colorants plastosolubles	23
II. Renouveau et développement des colorants basiques	23
III. Modifications structurales des fibres	24
A/ Par introduction de groupements chimiques	24
B/ Par desserrement de la texture ...	25
C/ Par mélange de polymères	25

CHAPITRE V : Comportement vis à vis de certaines matières colorantes 27

I. Teinture des échantillons 28

A/ Dispositif expérimental 28

B/ Teinture 28

C/ Dosage du colorant monté sur la fibre 30

a) extraction du colorant 30

b) dosage colorimétrique 30

II. Résultats expérimentaux 33

A/ Teinture à 50° C par le Violet de Paris 33

B/ Teinture à 99° C par le Bleu Déorline B R 37

CONCLUSION 45

BIBLIOGRAPHIE 47

VU :

Les Membres du Jury,

MM. Ch. EYRAUD

J. DREUX

S. TEICHNER

P. PIERRON

VU

et approuvé :

Pour le Doyen de la Faculté

des Sciences

l'Assesseur,

J. BRACONNIER

VU et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 30 Novembre 1961

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS